



Super-stabilisation de mousses aqueuses par des fluides complexes

Remi Deleurence

► To cite this version:

Remi Deleurence. Super-stabilisation de mousses aqueuses par des fluides complexes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066657 . tel-01366637

HAL Id: tel-01366637

<https://theses.hal.science/tel-01366637>

Submitted on 15 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux
(Ecole doctorale 397)

Présentée par

M. Rémi DELEURENCE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Super-stabilisation de mousses aqueuses par
des fluides complexes**

soutenue le 22/09/2015

devant le jury composé de :

Mme. Cécile MONTEUX
M. François LEQUEUX
M. Olivier PITOIS
M. Jan VERMANT
Mme. Anke LINDNER
Mme. Annie COLIN
Mme. Véronique SCHMITT
Mme. Bernadette CHARLEUX

Directrice de thèse
Co-directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinatrice
Examinatrice

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	11
Introduction	11
1.1 Structure d'une mousse	11
1.1.1 La mousse : un objet multi-échelle	11
1.1.2 L'interface eau-air	12
1.1.2.1 Tension de surface, tensioactifs	12
1.1.2.2 Loi de Laplace	13
1.1.2.3 Viscosité et élasticité d'interface	13
1.1.3 Le film mince	14
1.1.3.1 Pression de disjonction	14
1.1.3.2 Thin film Balance	15
1.1.4 Assemblages de bulles, bords de Plateau et Nœuds	16
1.1.4.1 Fraction liquide	16
1.1.4.2 Lois de Plateau	17
1.1.4.3 Mousse de Kelvin et expression de la fraction liquide	18
1.2 La mousse : un système hors-équilibre	20
1.2.1 Coalescence	21
1.2.2 Mûrissement	21
1.2.2.1 Cas des mousses très humides : mûrissement d'Ostwald	21
1.2.2.2 Cas des mousses très sèches : mûrissement de Neumann-Mullins	22
1.2.2.3 Cas des mousses humides	22
1.2.3 Drainage	22
1.2.4 Couplage entre mûrissement et drainage	23
1.3 Drainage et perméabilité d'une mousse	23
1.3.1 Hypothèses de base	23
1.3.2 La mousse : un milieu poreux	24

1.3.3	Expression de la perméabilité d'une mousse	25
1.3.3.1	Expression générale	25
1.3.3.2	Régimes limites des canaux et des nœuds	26
1.3.3.3	Régimes intermédiaires	28
1.3.3.4	Mobilité d'interface et gradients de concentrations	29
1.3.4	Drainage forcé	29
1.3.5	Drainage libre – temps caractéristique de demi-drainage	30
1.3.6	Résumé	32
1.4	Stabilisation des mousses : état de l'art	33
1.4.1	Renforcement des interfaces et des films	33
1.4.1.1	Utiliser des mélanges de tensioactifs et cotensioactifs	33
1.4.1.2	Adsorber des particules aux interfaces	34
1.4.1.3	Utiliser des mélanges particules/tensioactifs	37
1.4.2	Contrôle du mûrissement	38
1.4.2.1	Diminuer la solubilité du gaz	38
1.4.2.2	Diminuer la perméabilité au gaz des films minces	39
1.4.2.3	Augmenter la viscoélasticité de la phase continue	40
1.4.2.4	Utiliser des espèces d'adsorption irréversible	41
1.4.3	Ralentissement du drainage	42
1.4.3.1	Obstruer les bords de Plateau et les nœuds	42
1.4.3.2	Augmenter la viscosité du fluide et des interfaces	42
1.4.4	Mousses de fluides complexes	44
	Conclusion	45
CHAPITRE 2.	MOUSSES DE PARTICULES DE LATEX	47
	Introduction	47
2.1	Méthodes expérimentales	48
2.1.1	Particules et tensioactifs utilisés	48
2.1.2	Mélanges particules-tensioactifs	50
2.1.2.1	Préparation	50
2.1.2.2	Potentiel zêta	50
2.1.2.3	Adsorption du tensioactif sur les particules	51
2.1.3	Observation des films minces	51
2.1.4	Préparation et caractérisation des mousses	52
2.1.4.1	Moussage	52
2.1.4.2	Observation des bulles	52
2.1.5	Mesure de l'angle de contact à l'équilibre des particules	52
2.2	Mousses de mélanges de particules de latex/tensioactifs	53
2.2.1	Interactions en volume	53

2.2.1.1	Charge et état d'agrégation des particules.....	53
2.2.1.2	Angle de contact des particules.....	57
2.2.2	Comportement aux interfaces.....	58
2.2.2.1	Dans les films	58
2.2.2.2	Dans les mousses, moussage par agitation manuelle	59
2.2.2.3	Dans les mousses, moussage au mixeur	60
2.2.3	Résumé et discussion	62
2.3	Conclusion et perspectives : vers un moussage séquencé.....	65
2.3.1	Moussabilité des mélanges particules/tensioactifs	65
2.3.2	Tentative de séquençage du moussage	65
2.3.3	Discussion	67
CHAPITRE 3.	MOUSSES DE GEL PHYSIQUE PVA/BORAX	69
Introduction	69	
3.1	Système poly(vinyl alcool) – Borax	70
3.1.1	Propriétés physico-chimiques	70
3.1.1.1	Poly(vinyl alcool) (PVA)	70
3.1.1.2	Borax.....	71
3.1.1.3	Complexation du PVA par le Borax.....	71
3.1.1.4	Transition sol-gel et démixtion dans les mélanges PVA/borax.....	72
3.1.2	Propriétés rhéologiques du gel PVA/Borax.....	74
3.1.2.1	Rhéologie oscillatoire en régime linéaire et petites déformations :	74
3.1.2.2	Rhéologie en écoulement (régime non linéaire) :	75
3.1.2.3	Rhéologie LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear).....	77
3.1.2.4	Vieillissement du gel PVA/Borax.....	77
3.2	Méthodes expérimentales et caractérisations.....	78
3.2.1	Produits utilisés et préparation des solutions.....	78
3.2.2	Caractérisation rhéologiques des mélanges PVA/Borax	79
3.2.3	Préparation des mousses	82
3.2.3.1	Moussage.....	82
3.2.3.2	Mesure de la fraction liquide.....	83
3.2.4	Caractérisation des mousses	83
3.2.4.1	Echantillonnage	83
3.2.4.2	Caractérisation du vieillissement.....	83
3.2.5	Films gélifiés en élongation	84
3.3	Stabilité en vieillissement des mousses gélifiées	86
3.3.1	Exemple d'étude de vieillissement	86
3.3.2	Cinétique de drainage	89
3.3.2.1	Viscosité du fluide.....	89

3.3.2.2	Temps de drainage	90
3.3.2.3	Discussion	91
3.3.3	Conclusion.....	94
3.4	Procédé de moussage.....	95
3.4.1	Critères de stabilité au mixage	95
3.4.2	Diagrammes de phase stabilité/composition	97
3.4.2.1	Construction	97
3.4.2.2	Frontière (a) : transition sol-gel	99
3.4.2.3	Frontière (b) : fragilité/stabilité au mixage.....	99
3.4.3	Elongation de bulles.....	103
3.4.3.1	Cas d'un film de PVA non gélifié	103
3.4.3.2	Cas de films gélifiés.....	106
3.4.3.3	Discussion	108
3.4.3.4	Perspectives.....	110
	Conclusion.....	112
CHAPITRE 4.	MOUSSES DE GEL COLLOÏDAL PEI/SILICE	115
	Introduction	115
4.1	Le gel colloïdal de PEI/silice : un fluide à seuil	115
4.1.1	Fluide à seuil dans les mousses	115
4.1.2	Gel colloïdal de PEI/Silice	116
4.2	Méthodes expérimentales et caractérisations.....	118
4.2.1	Produits utilisés.....	118
4.2.2	Adsorption du PEI sur la silice	118
4.2.3	Synthèse des gels PEI/silice	120
4.2.4	Caractérisation rhéologique des gels.....	122
4.2.5	Elaboration et caractérisation des mousses	122
4.3	Moussage des gels PEI/Silice	123
4.4	Stabilité des mousses de gel PEI/Silice	124
4.5	Moussage séquencé et discussion	128
	Conclusion.....	131
CONCLUSION GENERALE		133

ANNEXES	137
A1. Expression générale de la perméabilité	137
A2. Equations de drainage généralisées	139
NOMENCLATURE	141
BIBLIOGRAPHIE	145
RESUME	154
ABSTRACT	154

Introduction générale

Les mousses sont des dispersions de gaz dans un liquide ou un solide. Elles apparaissent dans de nombreux domaines de la vie courante, et sont utilisées dans divers procédés industriels. On les retrouve par exemple dans l'agroalimentaire, les cosmétiques, les produits ménagers. Elles interviennent également dans l'élaboration de matériaux pour la construction ou l'équipement, ou encore dans les procédés de décontamination ou de flottation. Elles peuvent également se former de façon spontanée ou parasite dans certains procédés industriels. Toutes ces apparitions des mousses font d'elles un sujet d'étude privilégié tant dans le domaine académique que le monde de l'industrie.

Une mousse est un système diphasique : de l'air, dispersé en de nombreuses bulles, séparées par la seconde phase dite phase continue. La quantité d'air présente dans la phase continue, appelée fraction d'air, est déterminante pour la structure et les propriétés de la mousse. On réserve d'ailleurs généralement le terme de mousse aux dispersions de fraction d'air supérieure à environ 65% en volume. On distingue ensuite classiquement les mousses solides et les mousses liquides selon que la phase continue est à l'état solide ou liquide.

Parmi les mousses liquides, les mousses aqueuses possédant une phase continue dont le principal constituant est l'eau, sont largement répandues. Il existe en effet de nombreuses espèces chimiques solubles dans l'eau, capables de la faire mousser. Les plus courantes de ces espèces sont les tensioactifs, que l'on retrouve dans la plupart des applications citées ci-dessus. Pour l'industrie, l'utilisation de l'eau comme composant majoritaire de la phase continue est d'ailleurs très souvent privilégiée.

Cependant une mousse aqueuse est un objet éphémère. La présence de nombreuses interfaces liquide-air, coûteuses en énergie, en fait un système intrinsèquement instable. Il évolue spontanément vers l'état d'équilibre d'énergie minimale, où la phase aqueuse et la phase gazeuse sont complètement séparées et ne forment plus qu'une seule interface, c'est-à-dire vers la disparition des bulles. Le problème de l'obtention d'une mousse est donc double. Il faut parvenir à la générer, avec les bonnes propriétés, avant qu'elle ne disparaisse : c'est le problème du procédé de moussage. Ensuite, il faut pouvoir la conserver et la manipuler sans qu'elle ne s'altère : c'est le problème de la stabilisation. Or en pratique,

les systèmes les plus stabilisants ne sont pas nécessairement les plus adaptés à un bon moussage.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres.

Au **Chapitre 1** nous présentons une revue bibliographique identifiant les outils pour comprendre et décrire les mousses, en particulier quant aux phénomènes qui contribuent à leur déstabilisation. Puis nous établissons un état de l'art des différentes stratégies mises au point dans la littérature pour stabiliser les mousses. Cet état de l'art permet notamment de mettre en évidence le potentiel des fluides complexes pour obtenir les mousses *super-stables*.

Nous présentons alors les différentes voies d'élaboration de mousses de fluides complexes explorées pendant cette thèse et discutons de leur stabilité et des mécanismes impliqués.

Au **Chapitre 2** nous étudions la synthèse de mousses ultra-stables à partir de suspension d'*agrégats de particules de latex* hydrophobes, obtenus par mélanges de microsphères de latex chargées négativement avec un tensioactif de charge opposée.

Au **Chapitre 3**, nous développons un procédé permettant de générer des mousses de *gel viscoélastique* constitué d'un polymère hydrosoluble, le poly(vinyl alcool), et sel de borate, un réticulant physique du poly(vinyl alcool).

Au **Chapitre 4** enfin nous intéressons au moussage d'un *gel colloïdal* obtenu à partir d'une suspension concentrée de particules de silice recouvertes de polymère pH-stimulable.

Dans chacune de ces études nous discutons de l'effet de la rhéologie du système sur la stabilité des mousses en vieillissement, mais aussi de ses implications sur le moussage. Un bilan de ces comparaisons sera dressé en conclusion générale.

Chapitre 1. Revue Bibliographique

Introduction

Cette revue bibliographique s'articule autour de la question de la stabilisation des mousses aqueuses. Nous commencerons pour cela par rappeler la nature d'une mousse, sa structure, et les phénomènes physiques impliqués dans sa formation. Nous nous intéresserons ensuite à la « vie d'une mousse » une fois celle-ci générée, en identifiant les mécanismes qui la déstabilisent. Nous détaillerons alors plus spécifiquement l'état des connaissances sur le drainage dans les mousses. Enfin, nous établirons un état de l'art des différentes stratégies de stabilisation de mousses aqueuses explorées dans la littérature.

1.1 Structure d'une mousse

1.1.1 La mousse : un objet multi-échelle

Une mousse est un objet « multi-échelle ». A l'échelle macroscopique, elle apparaît comme un corps mou, plus ou moins « fluide » selon la fraction liquide, et diffusant la lumière du fait de sa nature hétérogène. A l'échelle du millimètre environ, on distingue les associations de bulles, et le réseau liquide qui les séparent les unes des autres. A l'échelle microscopique, on observe les films minces qui constituent les parois des bulles, eux-mêmes délimités par des interfaces eau-air. Et enfin, à l'échelle nanométrique, on décrit la dynamique des molécules de tensioactifs ou autres agents de surface qui s'adsorbent aux interfaces.

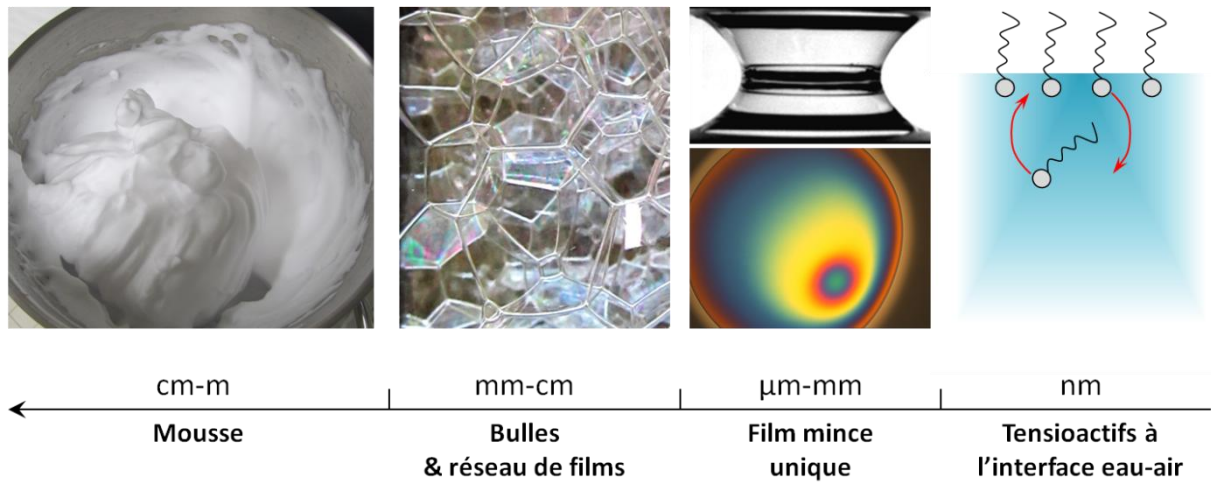


Figure 1-1 : les différentes échelles d'une mousse.

Nous allons explorer ces différentes échelles pour décrire la structure d'une mousse.

1.1.2 L'interface eau-air

1.1.2.1 Tension de surface, tensioactifs

La présence d'une multitude de bulles dans une phase aqueuse implique l'existence de nombreuses interfaces eau-air. Ces interfaces sont coûteuses en énergie : la création d'une interface eau-air d'aire dA à un coût énergétique dE_{surf} donné par :

$$dE_{surf} = \gamma dA \quad 1-1$$

La grandeur γ est appelée tension superficielle (ou tension de surface) et a la dimension d'une énergie par unité de surface ou d'une force par unité de longueur.

La génération d'une mousse nécessite donc d'une part un apport d'énergie, fourni par le procédé de moussage (agitation, bullage, ...). D'autre part, pour que la mousse perdure il faut une stabilisation énergétique de ces interfaces.

Pour cela on utilise couramment des tensioactifs qui sont des petites molécules amphiphiles, c'est-à-dire possédant une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Elles sont donc capables de s'absorber spontanément aux interfaces eau-air, en se plaçant partie hydrophile dans l'eau et partie hydrophobe dans l'air, et ainsi de diminuer l'énergie de l'interface. Cela se traduit par une diminution de la tension de surface eau-air. La variation de la tension de surface $d\gamma$ est reliée à la concentration de tensioactif adsorbés à l'interface Γ (aussi appelé excès de surface) et à la concentration en volume de tensioactif C par l'équation de Gibbs :

$$d\gamma = -\Gamma k_B T d(\ln(C)) \quad 1-2$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Cette équation est à la base des isothermes d'adsorption de surface.

D'autres espèces peuvent s'adsorber aux interfaces, et donc servir de stabilisant, comme les polymères, les protéines, ou encore des petites particules.

1.1.2.2 Loi de Laplace

La forme que prend une interface eau-air est déterminée par la tension de surface, l'interface tendant spontanément à minimiser son aire pour minimiser son énergie. Ainsi une interface maintenue par un cadre plan sera plane, tandis qu'une interface enfermant un volume donné d'air (une bulle isolée) prendra une forme sphérique.

Lorsque l'interface n'est pas plane, la tension de surface induit des forces normales à l'interface qui se compensent par l'apparition d'une différence de pression de part et d'autre de l'interface (Figure 1-2). La loi de Laplace relie cette différence de pression ΔP à la tension de surface et la courbure moyenne C de l'interface :

$$P_{int} - P_{ext} = \Delta P = \gamma C = \gamma(C_1 + C_2) \quad 1-3$$

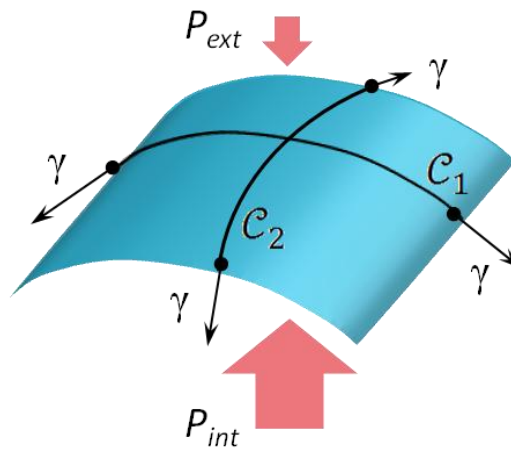


Figure 1-2 : Schéma expliquant la loi de Laplace : l'existence d'une courbure sur une interface de tension de surface γ s'accompagne de l'apparition d'une différence de pression de chaque côté de l'interface.

1.1.2.3 Viscosité et élasticité d'interface

La présence d'espèces adsorbées à l'interface eau-air confère à cette interface des propriétés d'élasticité et de viscosité. On définit notamment une viscosité de surface en cisaillement η_s de manière analogue à une viscosité de volume en cisaillement :

$$\eta_s = \frac{\sigma_{xy}^s}{\dot{\epsilon}_{xy}^s} \quad 1-4$$

où σ_{xy}^s est la contrainte de cisaillement exercée sur l'interface dans un plan xy , et $\dot{\epsilon}_{xy}^s$ le taux de cisaillement de cette interface dans le même plan (Figure 1-3a).

On définit également le module élastique de compression de surface E_s défini par

$$E_s = \frac{d\gamma}{dA/A} = \frac{d\gamma}{d(\ln(A))} \quad 1-5$$

où A est l'aire de l'interface (Figure 1-3b).

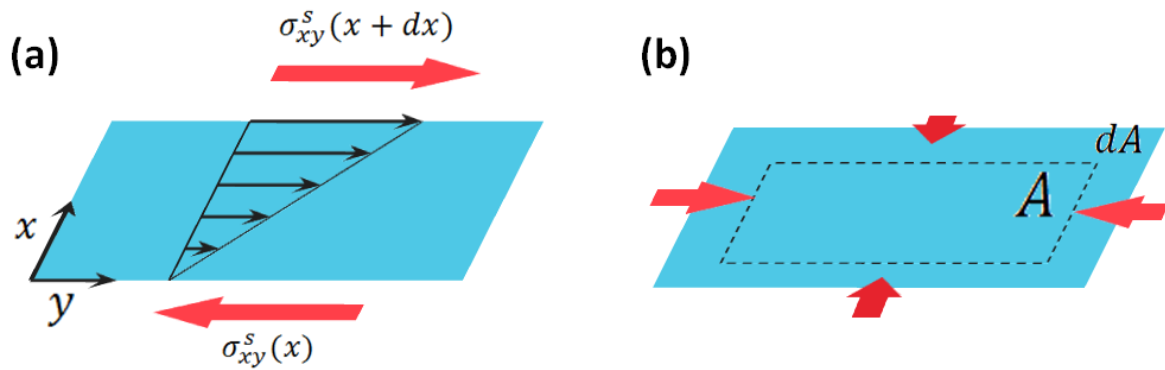


Figure 1-3 : schéma d'une interface subissant (à gauche) un cisaillement dans le plan xy de l'interface, (à droite) une compression dans le plan de l'interface

1.1.3 Le film mince

Les fines parois de liquide qui délimitent les bulles sont appelées films minces, ou parfois films de savon, par abus de langage vis-à-vis des bulles de savon. Un film comporte donc deux interfaces eau-air confinant un petit réservoir de phase aqueuse. L'épaisseur typique d'un film est $e \sim 100\text{nm}$.

Entre deux bulles, le film est globalement plan et ses interfaces parallèles. Mais en périphérie, à la jonction des bulles, le film s'épaissit et se courbe pour former un ménisque. La présence de cette courbure, de rayon de courbure noté r variant typiquement de 10 à $100\mu\text{m}$, induit du fait de la loi de Laplace une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du film. Le film est en dépression par rapport à l'extérieur et s'amincit par succion du liquide vers le ménisque. On parle de succion capillaire ou drainage capillaire.

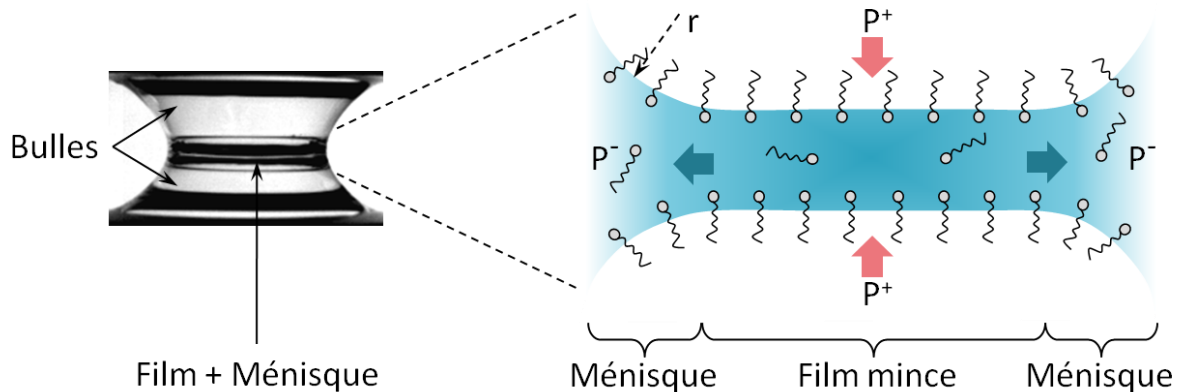


Figure 1-4 : (gauche) photographie de profil d'un ménisque liquide entre deux bulles. Le film mince est au centre du ménisque, caché derrière son épaisseur. (droite) schéma en coupe d'un film mince et son ménisque. Des tensioactifs adsorbés à l'interface sont en équilibre avec des tensioactifs libre en volume. La courbure des interfaces au ménisque (de rayon de courbure r) crée une dépression dans le film qui draine le liquide en direction du ménisque.

1.1.3.1 Pression de disjonction

Lorsque le film devient très fin, les forces attractives de van der Waals tendent à rapprocher encore davantage les deux interfaces. Couplé au drainage capillaire, cela aboutit

à la rupture et la disparition rapide du film. Un film composé uniquement d'eau est ainsi très instable.

En présence d'un tensioactif chargé comme le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), le film mince peut exister de manière plus durable. En effet, en s'adsorbant aux interfaces eau-air, avec leur tête chargée en direction de la phase aqueuse, les tensioactifs confèrent aux interfaces une interaction électrostatique répulsive qui s'oppose à leur rapprochement. Le film se stabilise à une épaisseur telle que les forces répulsives compensent les forces attractives.

L'ensemble des interactions (électrostatiques, stériques, et van der Waals) qui apparaissent dans un film ainsi confiné résulte en un excès de pression appelée pression de disjonction, Π . Dans un film mince aqueux, elle devient significative en dessous de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Suivant les différentes contributions, elle peut alors être répulsive ($\Pi > 0$) ou attractive ($\Pi < 0$).

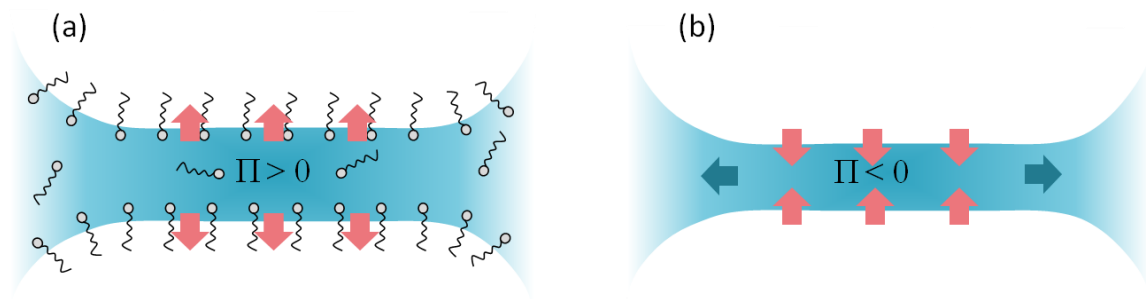


Figure 1-5 : (a) schéma d'un film à pression de disjonction répulsive, grâce aux interactions électrostatiques répulsives des tensioactifs chargés par exemple. La pression de disjonction s'oppose donc à l'amincissement du film et le stabilise. (b) schéma d'un film d'eau pure : les interactions de van der Waals attractives sont les seules contributions de la pression de disjonction : elle est donc attractive et motrice de l'amincissement du film. Un film d'eau pure est donc très instable.

1.1.3.2 Thin film Balance

L'évolution d'un film mince peut-être observée grâce à un montage de balance de film (en anglais Thin Film Balance, ou TFB)^[1-3], elle permet de mesurer précisément (quelques 10nm) l'épaisseur e d'un film mince à l'équilibre par interférométrie.

Elle permet de plus de mesurer la pression de disjonction Π . En effet, Π est la différence entre la pression du gaz P_{gaz} à l'extérieur du film et la pression du liquide qui alimente le film P_{liq} : $\Pi = P_{gaz} - P_{liq}$ (Figure 1-6). En imposant cette différence de pression (par exemple en réglant la hauteur de liquide H dans le capillaire), on fixe la pression de disjonction. On mesure alors l'épaisseur e du film à l'équilibre par interférométrie, et on détermine ainsi l'isotherme de pression de disjonction $\Pi(e)$, rendant compte des interactions dans le film selon son épaisseur.

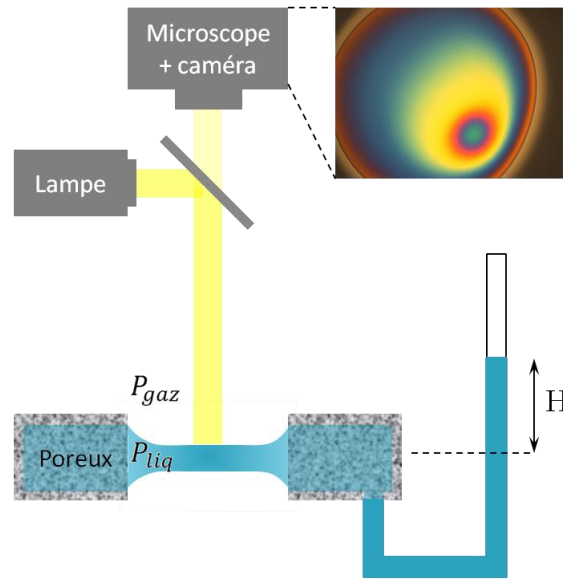


Figure 1-6 : schéma d'un montage de balance de film mince (Thin Film Balance). Une cellule poreuse, reliée à un capillaire rempli de solution de tensioactif, permet de suspendre un film mince dans un trou percé dans le poreux. Le film est observé au microscope, de dessus, sous lumière blanche, en réflexion, permettant de distinguer les teintes de Newton et, connaissant l'indice optique de la solution, de remonter à l'épaisseur du film. La pression P_{liq} dans le film peut être contrôlée, soit directement par la hauteur de liquide H dans le capillaire, soit en contrôlant la pression extérieure P_{gaz} en plaçant la cellule dans une enceinte de pression contrôlée. On peut donc contrôler le drainage du liquide du film.

1.1.4 Assemblages de bulles, bords de Plateau et Nœuds

1.1.4.1 Fraction liquide

Une mousse est un assemblage d'une multitude de bulles. La géométrie qu'adoptent spontanément ces bulles dans la mousse dépend dans un premier temps de la quantité relative de liquide et d'air qui compose la mousse. Pour décrire cela, on introduit la fraction volumique liquide ϕ_l , qui est le rapport entre le volume de liquide et le volume total de la mousse :

$$\phi_l = \frac{V_{liquide}}{V_{mousse}} = \frac{V_{liquide}}{V_{liquide} + V_{air}} \quad 1-6$$

On utilise aussi alternativement la fraction volumique d'air ϕ_a :

$$\phi_a = 1 - \phi_l \quad 1-7$$

Alors :

- Pour $\phi_l > \phi_l^c$: les bulles sont sphériques, en suspension dans le liquide. On parle d'avantage de liquide bulleux que de mousse. La fraction critique ϕ_l^c est proche de la fraction volumique des interstices dans un empilement compact de sphères dures : 0,36.
- Pour $0,05 \lesssim \phi_l < \phi_l^c$: les bulles sont en contact les unes et s'aplatissent légèrement au niveau de ces contacts. On parle de mousse humide
- Pour $\phi \lesssim 0,05$: on parle de mousse sèche. Les bulles sont fortement aplanies au contact les unes des autres et se déforment en polyèdres, dont les faces sont des films

minces de liquide. Les arêtes qui joignent ces films sont tels des fins canaux liquides appelés bords de Plateau. Les sommets des bulles polyédriques, qui sont donc les points de jonctions des bords de Plateau, sont appelés nœuds ou vertex.

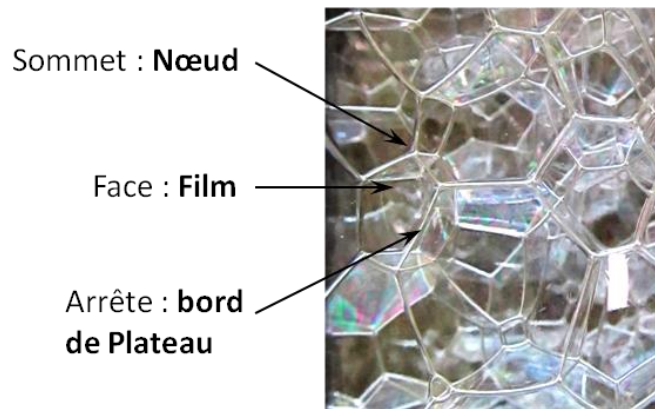


Figure 1-7 : photographie d'une mousse sèche : les bulles sont polyédriques, les faces sont des films minces, les arêtes des canaux de liquide appelés bords de Plateau, et les sommets des jointures de bords de Plateau appelés nœuds ou vertex.

La fraction liquide d'une mousse détermine sa densité. En effet, la densité ρ_m de la mousse (en réalité sa masse volumique) est donnée par :

$$\rho_m = \rho_l \phi_l + \rho_a \phi_a \simeq \rho_l \phi_l \quad 1-8$$

où ρ_l et ρ_a sont respectivement les masses volumiques du liquide et de l'air, la seconde étant négligeable.

1.1.4.2 Lois de Plateau

La géométrie locale prise par les films, les bords de Plateau et les nœuds est régie les lois de Plateau, formulées pour la première fois en 1873 par le physicien belge Joseph Plateau^[4]. Elles sont valables pour des mousses sèches et à l'équilibre mécanique, et rendent compte des compromis adoptés par les bulles pour minimiser leur surface.

- 1) Les films sont des surfaces de courbure moyenne constante, fixée par la loi de Laplace.
- 2) Les films se rencontrent par trois, en faisant un angle de 120° . Ils constituent ainsi un bord de Plateau. Comme la courbure des interfaces doit rester finie d'après la loi de Laplace, les bords de Plateau adoptent une section triangulaire aux côtés concaves, de rayon de courbure r .

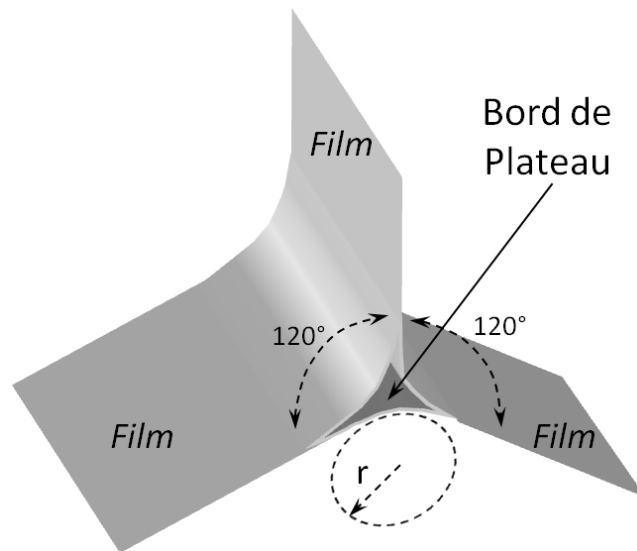


Figure 1-8 : schéma d'un bord de Plateau, à la jointure de trois films, faisant des angles de 120° entre eux. La section est un triangle aux côtés concaves, de rayon de courbure r .

- 3) les bords de Plateau se rencontrent par quatre au niveau d'un nœud (ou vertex), en formant un tétraèdre régulier (angles de $109,47^\circ$)

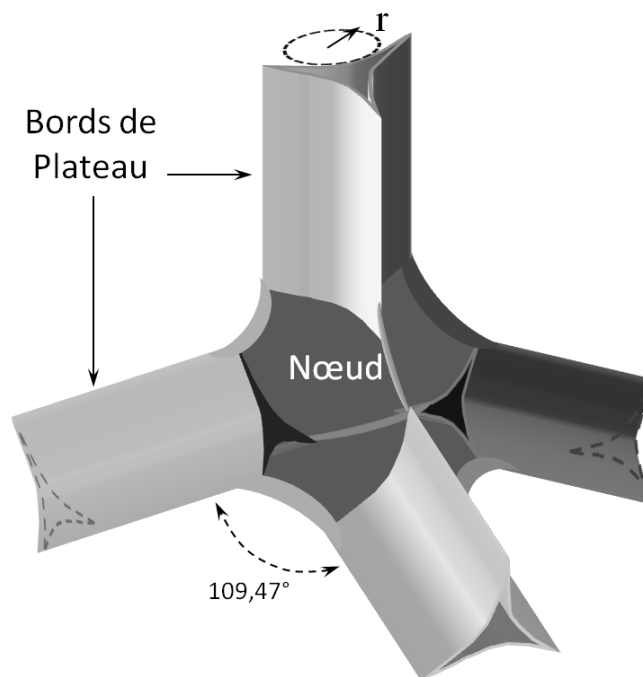


Figure 1-9 : schéma d'un nœud à la jointure de quatre bords de Plateau, formant un tétraèdre régulier (angles de $109,47^\circ$)

1.1.4.3 Mousse de Kelvin et expression de la fraction liquide

A l'équilibre, la mousse va tendre à minimiser la quantité d'interfaces de toutes les bulles. Quelle est alors la géométrie des bulles permettant de minimiser leur aire, tout en respectant les lois de Plateau ?

Kelvin a proposé une première solution où la mousse est un arrangement cubique centré de cellules qui sont des polyèdres de 14 faces, 8 hexagones et 6 carrés, et 36 arêtes de longueur L constante, appelés cellules de Kelvin (ou octaèdre tronqué) :

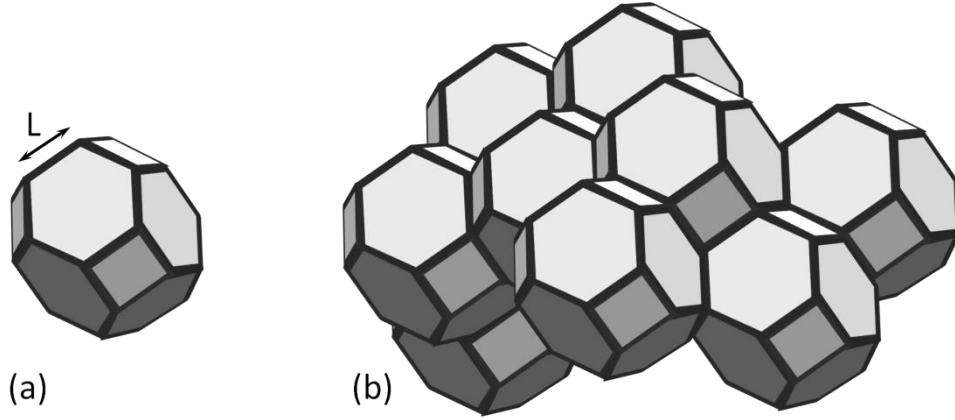


Figure 1-10 : (a) schéma d'une cellule de Kelvin, d'arête de longueur L . (b) empilement compact cubique centré de cellules de Kelvin : un exemple de modèle de mousse idéale.

Si des structures d'énergie plus basses ont été depuis mises à jour (cellules de Weaire-Phelan^[5]), la géométrie régulière des cellules de Kelvin permet d'accéder à des expressions simples du volume des bulles, ainsi que de la fraction liquide.

En effet, la surface S_K et le volume V_K d'une cellule de Kelvin sont donnés respectivement par :

$$S_K = 8 \frac{3\sqrt{3}}{2} L^2 + 6L^2 \quad 1-9$$

$$V_K = 8\sqrt{2}L^3 \quad 1-10$$

On peut en tirer le diamètre d'une bulle sphérique de volume équivalent par :

$$D = \left(\frac{6\sqrt{2}}{\pi} \right)^{1/3} 2L \approx 2,78L \quad 1-11$$

Remarque : lorsque la mousse est contenue dans un récipient, la présence des parois déforme localement les bulles. Les bulles sont écrasées et bords de Plateau sont légèrement allongés. Carrier *et al.*^[6] proposent de considérer que la longueur des bords de Plateau pariétaux L_p vaut :

$$L_p \approx 1,2L \quad 1-12$$

Une expression approchée de la fraction liquide, définie par l'expression 1-6, s'obtient en se ramenant à une cellule de Kelvin :

$$\phi_l = \frac{v_{bPs} + v_{noeuds} + v_{films}}{V_K} \quad 1-13$$

où v_{bPs} , v_{noeuds} et v_{films} sont respectivement les volume des bords de Plateau, des nœuds et des films par cellule.

Il y a 36/3 bords de Plateau complets par cellule. La section d'un bord de Plateau est $\delta_a r^2$ avec $\delta_a = (\sqrt{3} - \pi/2) \approx 0,161$, avec r le rayon de bord de Plateau, donc :

$$v_{bPs} = 12\delta_a r^2 L \quad 1-14$$

Il y a 24/4 nœuds complets par cellule. Le volume d'un nœud peut s'écrire $\delta_n r^3$, où le préfacteur géométrique δ_n peut être estimé en assimilant la forme des nœuds au volume interstitiel entre les sphères d'un empilement hexagonal compact (la structure prise par une mousse humide de bulles sphériques) $\delta_n \simeq 0,31^{[7]}$. On a donc

$$v_{noeuds} = 6\delta_n r^3 \quad 1-15$$

Enfin, le volume des films par cellule peut être approché par :

$$v_{films} = \frac{1}{2} e S_K \quad 1-16$$

où e est l'épaisseur des films.

On obtient finalement :

$$\phi_l \simeq 0,171 \left(\frac{r}{L}\right)^2 + 0,16 \left(\frac{r}{L}\right)^3 + 1,2 \frac{e}{L} \quad 1-17$$

Pour des mousses sèches, l'épaisseur e des films est $\leq 100\text{nm}$, la longueur L des bords de plateau de l'ordre de la taille des bulles, $100\mu\text{m}$ à 1mm , le volume des films est donc négligeable devant celui des bords de Plateau et des nœuds, et le dernier terme peut-être négligé.

En ne considérant que les contributions des bords de Plateau et des nœuds, on peut retenir :

$$\phi_l \simeq \delta_\phi \left(\frac{r}{L}\right)^2 + \delta' \left(\frac{r}{L}\right)^3 \quad 1-18$$

avec $\delta_\phi = 3\delta_a/2\sqrt{2} \simeq 0,171$, et $\delta' \simeq 0,2$.

Pour des mousses très sèches ($\phi_l < 0.02$), $r \ll L$ et on peut raisonnablement négliger le volume des nœuds. Alors :

$$\phi_l \simeq \delta_\phi \left(\frac{r}{L}\right)^2 \simeq 1,33 \left(\frac{r}{D}\right)^2 \quad 1-19$$

Ce qui permet, connaissant la fraction liquide et la taille des bulles, d'accéder à r :

$$r \simeq D \sqrt{\phi_l / 1,33} \quad 1-20$$

1.2 La mousse : un système hors-équilibre

Une fois formée, une mousse ne reste pas indéfiniment statique et stable dans le temps. Elle vieillit, mise à l'épreuve par divers phénomènes qui interviennent à différentes échelles d'espace et de temps, et peuvent se coupler les uns les autres. En dépit de cette complexité du vieillissement, on peut distinguer trois phénomènes qui déstabilisent la mousse : la coalescence, le mûrissement, et le drainage.

1.2.1 Coalescence

La coalescence correspond à la rupture des films minces entre les bulles, aboutissant à une diminution de leur nombre, et à terme, à leur disparition. Elle témoigne de la fragilité des films. Cependant la coalescence peut-être limitée par des mécanismes qui stabilisent les interfaces et le film. On a vu par exemple en 1.1.3.1 qu'en jouant sur les interactions dans le film, la pression de disjonction pouvait dans certains cas participer à la stabilité des films minces. Augmenter le caractère viscoélastique des interfaces constitue également un moyen de ralentir l'amincissement et la rupture des films.

Cependant, un film ne peut être indéfiniment stabilisé en raison notamment des fluctuations spontanées d'épaisseur et de densité, du drainage capillaire, de l'évaporation, ou des perturbations extérieures. La rupture d'un film va entraîner une relaxation des contraintes sur les films voisins, et peut donc générer des réarrangements topologiques brutaux. Il peut alors se produire des ruptures en cascade.

1.2.2 Mûrissement

Tout gaz est partiellement soluble dans la phase liquide, et peut traverser les films et diffuser d'une bulle à l'autre à travers la phase liquide. Or comme les bulles ne sont jamais rigoureusement de la même taille, d'après la loi de Laplace, la pression du gaz est supérieure dans les petites bulles. Sous l'effet de cette différence de pression, le gaz va donc diffuser des petites vers les grosses bulles. Il en résulte une disparition lente des petites bulles au profit des grosses, et donc une augmentation de la taille moyenne des bulles. A terme, la mousse disparaît.

La cinétique du mûrissement dépend en premier lieu de la fraction liquide. Elle est également fortement influencée par les propriétés physico-chimiques de ses constituants, ce qui sera illustré au paragraphe 1.4.1.

1.2.2.1 Cas des mousses très humides : mûrissement d'Ostwald

Dans le cas des mousses très humides, les bulles sont sphériques et la pression à l'intérieur ne dépend que de leur taille. Elles sont isolées les unes des autres par la phase liquide, qui constitue alors un réservoir de molécules de gaz commun à toutes les bulles. C'est le mûrissement d'Ostwald, et on observe une croissance du rayon moyen $\langle R \rangle$ en $t^{1/3}$ (théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner, ou LSW^[8,9])

$$\langle R \rangle(t) = \left(\frac{4}{9} K_1 t \right)^{1/3} \quad 1-21$$

où $K_1 = 2\gamma k_H \mathcal{D}_g V_{mol}$ avec k_H est la constante de Henry du gaz, \mathcal{D}_g son coefficient de diffusion dans la phase aqueuse, et V_{mol} le volume molaire du gaz.

1.2.2.2 Cas des mousses très sèches : mûrissement de Neumann-Mullins

Dans le cas des mousses très sèches, le gaz s'échange directement de bulle à bulle en traversant les films. Von Neumann a montré que, en 2D, l'évolution des volumes ne dépend que du nombre de voisins qui détermine la courbure des interface, et non de leur taille^[10]. On parle de mûrissement de von Neumann. Le rayon moyen croit cette fois en $t^{1/2}$. Mac Pherson et Srolovitz ont récemment étendue cette théorie aux mousses 3D, où le mûrissement dépend cette fois de la forme et de la taille des bulles^[11].

1.2.2.3 Cas des mousses humides

Pour les mousses de fraction liquide intermédiaire, le comportement peut se situer entre ces deux régimes. On observe généralement une évolution du rayon moyen en $t^{1/2}$ du type :

$$\frac{\langle R \rangle(t)}{\langle R_0 \rangle} = \left(1 + \frac{K_2}{\langle R_0 \rangle^2} t \right)^{1/2} \quad 1-22$$

K_2 dépend du coefficient de diffusion effectif du gaz dans le film, \mathcal{D}_g^{eff} , et de la fraction liquide. On trouve notamment l'expression^[12,13] :

$$K_2 = \delta \cdot \mathcal{D}_g^{eff} \alpha(\phi_l) = \delta \frac{2\gamma k_H \mathcal{D}_g V_{mol}}{e} \alpha(\phi_l) \quad 1-23$$

où δ est un coefficient proche de l'unité, e l'épaisseur des films, et $\alpha(\phi_l)$ un facteur correctif sans dimension, dépendant de la fraction liquide, représentant la fraction de surface totale des bulles. Quand la fraction liquide augmente, l'aire totale des bulles diminue. Pour des mousses sèches, Princen^[14], puis Hilgenfeld *et al.*^[13], proposent une expression de la forme $\alpha(\phi_l) = (1 - k_\alpha \phi_l^{1/2})^2$, avec respectivement $k_\alpha = 1,89$ et $k_\alpha = 1,52$.

On peut de même définir un temps caractéristique de mûrissement d'après l'expression 1-22 par :

$$t_c = \frac{\langle R \rangle^2}{\delta \cdot \mathcal{D}_g^{eff} \alpha(\phi_l)} \quad 1-24$$

1.2.3 Drainage

Le drainage assèche irréversiblement la mousse du fait de la gravité. La courbure des interfaces crée un effet de succion capillaire qui pompe le liquide des films vers les bords de Plateau. Puis, du fait même de la différence de densité entre l'eau et l'air, la gravité entraîne irrémédiablement le liquide vers le bas. Durant le processus, les films s'amincissent, ce qui les rend plus fragiles et plus perméables. Cela augmente donc les événements de coalescence, et accélère le mûrissement.

L'effet du drainage est donc catastrophique pour la stabilité de la mousse. Il est également un problème pour l'élaboration de matériaux solides à partir d'une mousse, puisqu'il rend la fraction liquide inhomogène.

La description de la cinétique de drainage fera l'objet de la partie 1.3, où nous verrons qu'il peut se décrire comme l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux, où le réseau de bords de Plateau et de nœuds sont les pores.

1.2.4 Couplage entre mûrissement et drainage

Au cours du vieillissement d'une mousse, tous les phénomènes sont susceptibles d'intervenir en même temps. En particulier, le mûrissement et le drainage, qui peuvent intervenir dès les premiers instants, sont très souvent couplés. Les cinétiques s'en retrouvent donc modifiées.

Comme mentionné ci-dessus, le drainage amincit les films, augmente donc leur perméabilité, ce qui accélère le mûrissement. Or l'augmentation de la taille des bulles augmente la perméabilité de la mousse, et donc accélère le drainage. A l'extrême, pour les mousses où le mûrissement est rapide, celui-ci contrôle complètement la cinétique de drainage^[13,15,16].

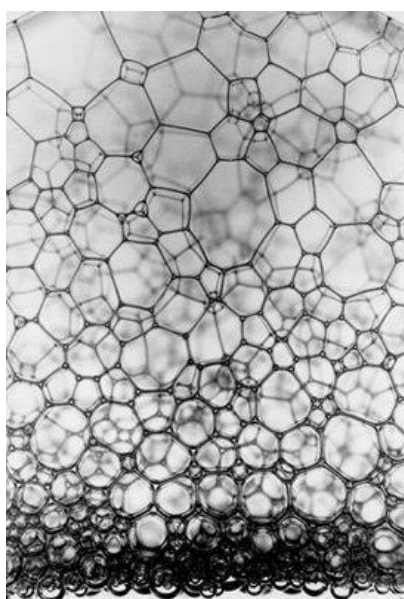


Figure 1-11 : Photographie (crédits : Arnaud Saint-Jalmes) d'une mousse illustrant le drainage. Du fait de l'écoulement du liquide vers le bas, la fraction liquide devient inhomogène. Les films de la mousse sèche de la partie haute sont fins, fragiles mais aussi plus perméables, et la mousse mûrit plus vite que la mousse humide de la partie basse.

1.3 Drainage et perméabilité d'une mousse

1.3.1 Hypothèses de base

Le drainage est un mécanisme relativement bien décrit à condition de respecter un certain nombre d'hypothèses fortes, à la fois sur la structure de la mousse et la nature du fluide.

Les modèles décrits ci-dessous sont ainsi valables pour des **mousses sèches**, de bulles **monodisperses et de taille constante**. On utilise aussi la structure de la **mousse idéale de Kelvin**. Ils supposent également que le fluide qui draine est **newtonien** et **incompressible**, et que **l'écoulement est stationnaire** et à **bas nombre de Reynolds** (on peut négliger les termes inertiels).

Ces hypothèses sont finalement assez restrictives compte tenu de la grande variété des mousses réelles, mais les modèles qui en découlent constituent une bonne base pour décrire le phénomène.

1.3.2 La mousse : un milieu poreux

Lorsque la mousse est sèche, le volume de liquide contenu dans les films minces est négligeable devant celui contenu dans les bords de Plateau et des nœuds, et on peut considérer la mousse comme un réseau de *canaux* (les bords de Plateaux) reliés entre eux par des *nœuds*. En cela, le drainage peut être assimilée à l'écoulement dans un poreux, où les bulles jouent le rôle des grains et les bords de Plateau et nœuds celui des pores. Cependant, des différences majeures seront à considérer du fait de la nature fluide de la structure poreuse dans une mousse. Ce modèle a été développé par Weaire et collaborateurs^[17], puis par Stone et collaborateurs^[7]. Nous en résumerons ici les idées principales.

La **loi de Darcy** (1856) relie la vitesse moyenne \vec{u} (moyenne sur tous les pores) du liquide à travers le poreux au gradient de pression moteur de l'écoulement \vec{G} par :

$$\vec{u} = \frac{K}{\eta} \vec{G} \quad 1-25$$

où K est appelée perméabilité du poreux, et η est la viscosité du fluide.

Or une mousse ne peut pas être considérée comme un milieu poreux statique : les parois des canaux et nœuds où s'écoule le fluide sont déformables et mobiles, et changent de géométrie quand la fraction liquide varie. On a donc une perméabilité couplée – entre autres – à la fraction liquide : $K(\phi_l)$. On suppose que la loi de Darcy reste pour autant valable.

Dans une mousse, le gradient de pression moteur de l'écoulement \vec{G} est la somme des gradients de pression capillaire et hydrostatique :

$$\vec{G} = -\vec{\nabla}(p) + \rho_l \vec{g} \quad 1-26$$

La pression dans le fluide est donnée par la loi de Laplace :

$$P_{liq} = P_{gaz} - \frac{\gamma}{r} \quad 1-27$$

où r est le rayon de courbure des interfaces (bords de Plateau ou nœuds). Pour une mousse monodisperse, P_{gaz} est constante. De plus, pour une mousse sèche, l'équation 1-20 permet d'écrire r en fonction de la fraction liquide :

$$r \simeq L \left(\frac{\phi_l}{\delta_\phi} \right)^{1/2} \quad 1-28$$

On obtient donc pour la vitesse moyenne \vec{u} , en utilisant les expressions 1-25 à 1-28 :

$$\vec{u} = \frac{\rho_l \vec{g}}{\eta} K(\phi_l) + \frac{\gamma \delta_\phi^{1/2}}{L \eta} K(\phi_l) \vec{\nabla}(\phi_l^{-1/2}) \quad 1-29$$

Le premier terme représente la contribution gravitaire, le second la contribution capillaire. Si cette dernière peut être négligée (voir drainage forcé en 1.3.4) le problème est simplifié.

Décrire l'écoulement dans la mousse requiert donc d'explicitier sa perméabilité $K(\phi_l)$.

1.3.3 Expression de la perméabilité d'une mousse

1.3.3.1 Expression générale

La perméabilité d'une mousse a notamment été modélisée et mesurée par H. Stone et collaborateurs^[7]. Elle dépend de la longueur des bords de Plateau L (donc de la taille des bulles), et comme on l'a mentionné de la fraction liquide ϕ_l qui évolue elle-même dans le temps et l'espace. Elle est aussi influencée par d'autres paramètres comme par exemple la rhéologie du fluide.

Stone et collaborateurs ont établi l'expression générale approchée suivante (voir Annexes) :

$$K \simeq \frac{L^2}{3} \frac{1}{\left(\frac{\delta_n \delta_\phi^{1/2}}{2\delta_a} \frac{I_n}{\phi_l^{1/2}} + \delta_\phi \frac{I_{c\perp}}{\phi_l} \right)} \quad 1-30$$

On distingue au dénominateur les contributions des nœuds et des canaux, où les facteurs I_n et $I_{c\perp}$ sont des nombres adimensionnés quantifiant respectivement la dissipation visqueuse dans les nœuds et dans les canaux.

On constate déjà que l'importance relative de ces contributions dépend de la fraction liquide. Plus la mousse est humide plus les nœuds jouent un rôle important par rapport aux canaux. Elle dépend également, via I_n et $I_{c\perp}$, des conditions aux limites de l'écoulement aux interfaces. En effet, contrairement à un poreux solide, la mousse a des parois de pores fluides. L'écoulement dans le volume peut alors potentiellement entraîner les interfaces eau-air dans les canaux et les nœuds, et imposer une vitesse non-nulle aux limites. Cela affecte alors les profils de vitesse dans les canaux et les nœuds, donc la dissipation, donc les valeurs relatives de $I_{c\perp}$ et I_n .

Pour traduire le couplage entre écoulement de volume et écoulement d'interface, on introduit le nombre de Boussinesq Bo , qui est le rapport entre la contrainte de cisaillement à l'interface et la contrainte de cisaillement en volume^[18]. Dans le cas des mousses, on l'écrit :

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta r} \quad 1-31$$

avec r le rayon de courbure des bords de Plateau et des nœuds comme longueur caractéristique.

- Pour $Bo \gg 1$, les interfaces sont rigides, peu entraînées par l'écoulement de volume. A l'extrême, pour des interfaces immobiles, $Bo \rightarrow \infty$.
- Pour $Bo \ll 1$, les interfaces sont fluides et mobiles, fortement couplées à l'écoulement de volume. Cependant il existe une limite fixée par la valeur minimale que peut prendre Bo . En effet pour une mousse de bulles millimétriques, de viscosité d'interface très faible, typiquement $\eta_s \simeq 10^{-8}$ Pa.s.m, et une viscosité de liquide proche de celle de l'eau, on obtient $Bo \simeq 0,1$.

Certains auteurs^[19–21] préfèrent, plutôt que le Boussinesq, son inverse, appelé mobilité d'interface M :

$$M = \frac{\eta r}{\eta_s} \quad 1-32$$

Dans ce cas pour $M \gg 1$, les interfaces sont mobiles et entraînées par l'écoulement de volume, et pour $M \ll 1$ les interfaces sont plutôt peu mobiles et peu entraînées à l'écoulement de volume.

Selon la mobilité des interfaces, on peut maintenant discuter deux cas limites permettant de simplifier l'expression 1-30 pour la perméabilité.

1.3.3.2 Régimes limites des canaux et des nœuds

Le modèle du régime de **drainage dominé par les canaux** a été le premier modèle de perméabilité globale d'une mousse, proposé par Weaire *et al.*^[17]. Il suppose que les interfaces eau-air qui forment les parois des bords de Plateau et des nœuds sont **rigides et quasi immobiles**, donc $Bo \rightarrow \infty$. Alors, en supposant le non glissement du fluide aux parois, la vitesse aux parois tend vers zéro, et le profil d'écoulement tend vers un profil Poiseuille^[22].

Si la mousse est sèche, la dissipation dans les canaux domine la dissipation dans les nœuds, qui représentent un volume de liquide beaucoup plus faible. On peut donc négliger le 1^{er} terme au dénominateur dans l'expression 1-30. La perméabilité devient alors :

$$K_c = K_{c0} L^2 \phi_l \quad 1-33$$

$$\text{avec } K_{c0} = \frac{1}{3\delta\phi I_{c\perp}}.$$

Le facteur sans dimension K_{c0} dépend, via $I_{c\perp}$, de la géométrie des canaux et du champ de vitesse à l'intérieur de ceux-ci. Pour des interfaces rigoureusement immobiles, des canaux

de section triangulaires, et un profil Poiseuille, les simulations numériques donnent $I_{c\perp} \simeq 310$ donc $K_{c0}^\infty \simeq 6,3 \cdot 10^{-3}$ [7,19].

Le régime de **drainage dominé par les nœuds** s'applique à l'inverse pour des parois **très fluides et très mobiles**, qui sont entraînées par l'écoulement dans le volume, donc $Bo \leq 1$. Le profil d'écoulement tend vers un profil de type bouchon. La dissipation dans les canaux devient alors négligeable, et domine dans les nœuds du réseau. En négligeant le 2^e terme dans l'expression 1-30, la perméabilité devient alors :

$$K_n = K_{n0} L^2 \phi_l^{1/2} \quad 1-34$$

$$\text{avec } K_{n0} = \frac{2\delta_a}{3\delta_n \delta \phi^{1/2} I_n}$$

Le facteur sans dimension K_{n0} dépend via I_n de la géométrie des nœuds et du champ de vitesse à l'intérieur de ceux-ci. La valeur de K_{n0} n'est pas connue de manière précise, mais les mesures montrent qu'elle est du même ordre de grandeur que K_{c0} . Carrier *et al.* [6] estiment par exemple $I_n \simeq 100$, donnant $K_{n0} \simeq 8 \cdot 10^{-3}$. Koehler *et al.* [7] proposent $I_n \simeq 400$, d'après une mesure expérimentale de $K_{n0} \simeq 2,3 \cdot 10^{-3}$.

Ces deux cas limite, valables pour des **mousses sèches**, sont résumés Figure 1-12.

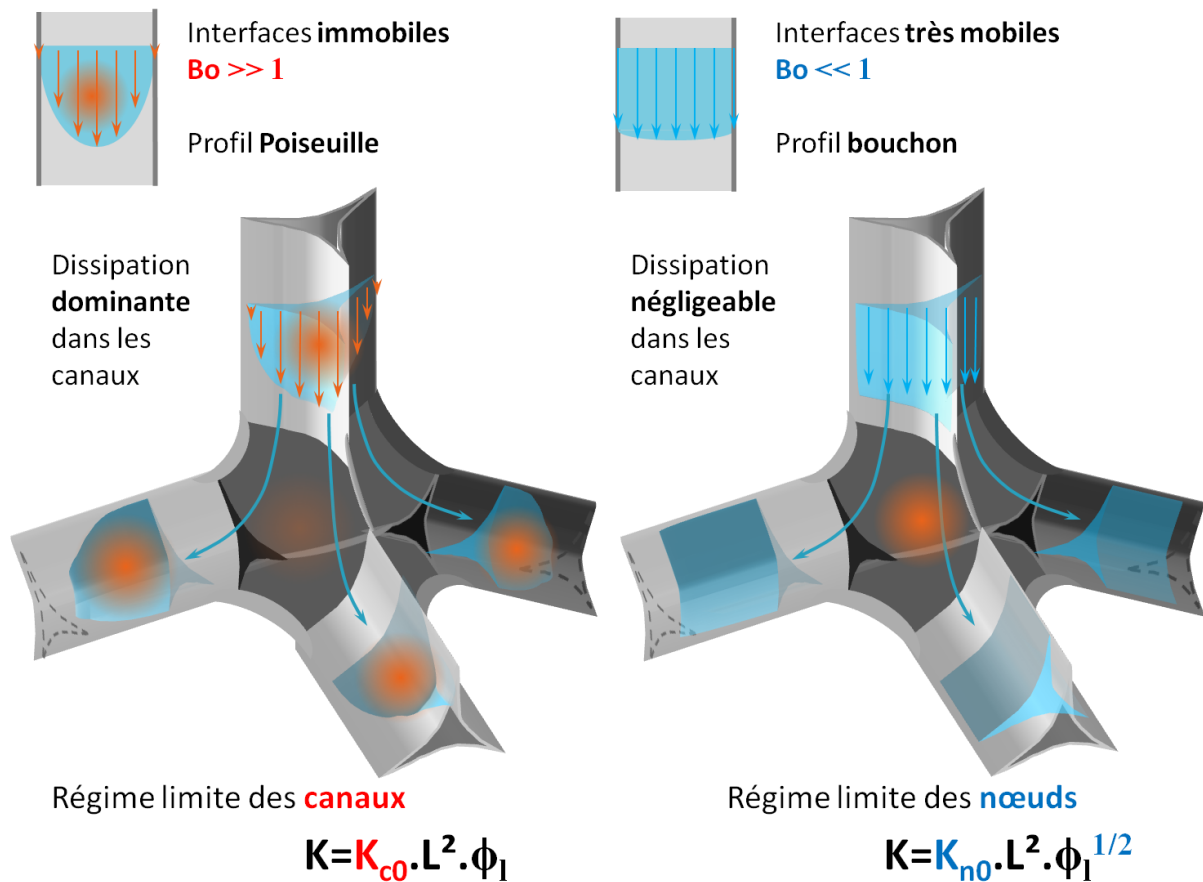


Figure 1-12 : résumé des deux cas limites de drainage suivant les conditions aux limites. Si les interfaces sont immobiles ($Bo \gg 1$), l'écoulement tend vers un profil Poiseuille, la dissipation domine dans les canaux : c'est le régime limite des canaux caractérisé par une perméabilité proportionnelle à ϕ_l . Si les interfaces sont très mobiles ($Bo \ll 1$), l'écoulement tend vers un profil bouchon, et la dissipation devient négligeable dans les canaux, elle domine alors dans les nœuds : c'est le régime limite des nœuds, caractérisé par une perméabilité proportionnelle à $\phi_l^{1/2}$.

1.3.3.3 Régimes intermédiaires

Dans le cas général, les interfaces sont partiellement entraînées par l'écoulement dans le volume (Bo proche de 1), et la perméabilité est sensible aux deux contributions, celle des canaux et des nœuds. La difficulté est alors de déterminer les coefficients I_n et $I_{c\perp}$.

Leonard et Lemlich^[19], puis Desai et Kumar^[23], ont étudié numériquement l'effet de l'entraînement des interfaces dans un canal par rapport au cas d'interfaces immobiles. Ils ont pu montrer que l'entraînement des interfaces accélère l'écoulement – et donc augmente la perméabilité du canal – ce que les auteurs traduisent par un coefficient d'accélération $\beta(Bo)$, défini par :

$$K_{c0} \simeq \frac{1}{3\delta_\phi \frac{310}{\beta(Bo)}} = K_{c0}^\infty \beta(Bo) \quad 1-35$$

310 étant la valeur de $I_{c\perp}$ pour des interfaces immobiles.

Il n'existe pas d'expression analytique exactes de $\beta(Bo)$ mais les auteurs proposent une expression approchée en fonction de $\frac{\eta}{\eta_s} \delta_a^{1/2} r$, que nous reformulons ci-dessous selon Bo :

$$\beta(Bo) \simeq 1 + 4,38 \frac{1}{Bo} + 1,84 \left(\frac{1}{Bo}\right)^{4/3} - 3,996 \left(\frac{1}{Bo}\right)^{5/4} \quad 1-36$$

On obtient pour le coefficient de perméabilité K_{c0} :

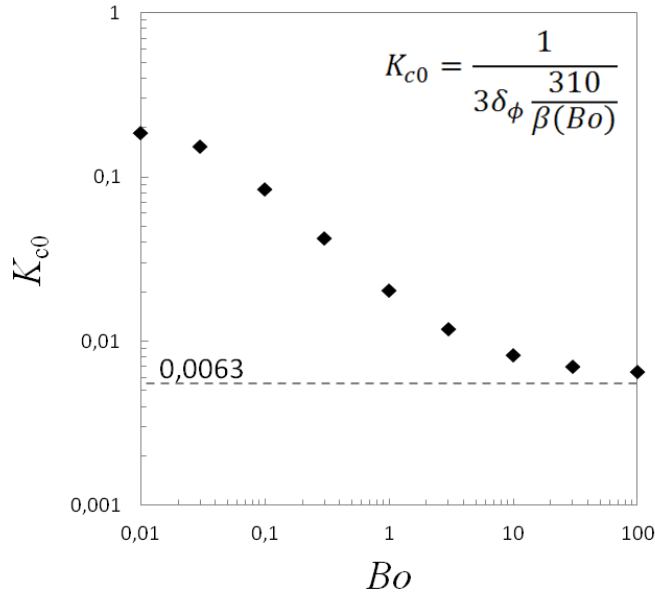


Figure 1-13 : évolution du coefficient de perméabilité adimensionné dans le cas limite des canaux K_{c0} , avec le nombre de Boussinesq Bo . La perméabilité minimale correspond à $Bo \rightarrow \infty$, c'est-à-dire des interfaces strictement immobiles. Quand Bo diminue, c'est-à-dire quand les interfaces deviennent de plus en plus mobiles, la perméabilité augmente.

D'autres études proposent des expressions de $K_{c0}(Bo)$, illustrant notamment la différence de perméabilité pour les bords de Plateau aux parois^[24–26].

Dans les nœuds, la dépendance de I_n avec Bo n'est pas connue précisément. En effet, les méthodes et les géométries de mousses considérées dans la littérature pour extrapoler ou calculer numériquement la dissipation dans les nœuds sont très variables^[6,7,27-29]. Pitois *et al.*^[30] ont d'ailleurs pu comparer ces valeurs en se ramenant à un unique paramètre équivalent à I_n : la résistance hydraulique des nœuds. Ils montrent ainsi que les valeurs de dissipation reportées s'étendent sur plus d'un ordre de grandeur, et que ces différences sont vraisemblablement dues aux différences de modèle. Il est donc difficile d'en déduire un effet de Bo .

Il semble en tout cas que I_n augmente légèrement avec Bo . Donc K_{n0} diminue légèrement quand Bo diminue.

1.3.3.4 Mobilité d'interface et gradients de concentrations

Durand et Langevin^[31] ont proposé une autre approche plus « physico-chimique » pour décrire l'entraînement des interfaces. Celle-ci considère que si l'écoulement visqueux dans le volume des canaux et des nœuds entraîne les interfaces, cela induit l'apparition de gradients de concentration en espèces amphiphiles à ces interfaces. De tels gradients font alors apparaître des contraintes de Marangoni qui tendent à s'opposer à l'entraînement des interfaces. Pour modéliser cet effet, les auteurs introduisent l'élasticité de surface E_s et le nombre :

$$N = \frac{\eta D_s^{eff}}{E_s r} \quad 1-37$$

où D_s^{eff} est le coefficient de diffusion effectif entre la surface et le volume. N est équivalent à une mobilité d'interface : plus N est grand, plus les interfaces sont mobiles, plus il est faible plus les interfaces sont rigides.

Cependant, un tel modèle reste insuffisant pour décrire les perméabilités élevées mesurées pour des interfaces mobiles. Pitois *et al.* ont montré qu'en réalité des recirculations peuvent exister dans les films adjacents aux bords de Plateau et aux nœuds, permettant de relaxer partiellement ces contraintes de Marangoni^[32,33]. Ces écoulements Marangoni induisent un gonflement des films, ce qui augmente leur contribution au drainage et donc la perméabilité globale^[6].

1.3.4 Drainage forcé

L'expérience de drainage forcé consiste à imposer un écoulement de solution moussante, de débit connu, dans une mousse que l'on a préalablement laissé drainer librement pour la rendre sèche. On suit le front de l'écoulement qui ré-humidifie la mousse. Sa vitesse u_f est reliée à la perméabilité de la mousse. Cette expérience constitue donc une méthode de mesure de la perméabilité d'une mousse.

Derrière le front, la mousse humide a une fraction volumique constant et uniforme ϕ_{l0} . Il n'y a donc plus de gradient de pression capillaire. Le liquide ne s'écoule donc que sous l'action de la pesanteur et la loi de Darcy se simplifie en :

$$u_f = \frac{K(\phi_{l0})}{\eta} \rho_l g \quad 1-38$$

On a donc, pour le **régime dominé par les canaux** :

$$u_{f,c} = \frac{\rho_l g L^2}{\eta} K_{c0} \phi_l \quad 1-39$$

Et pour le **régime dominé par les nœuds** :

$$u_{f,n} = \frac{\rho_l g L^2}{\eta} K_{n0} \phi_l^{1/2} \quad 1-40$$

On peut exprimer ϕ_l en fonction du débit qu'on impose Q par :

$$Q = S u_f \phi_l \quad 1-41$$

où S est la section de la colonne de mousse :

On a alors pour le **régime dominé par les canaux** :

$$u_{f,c} = \left(\frac{\rho_l g L^2}{\eta} K_{c0} \right)^{1/2} \left(\frac{Q}{S} \right)^{1/2} \quad 1-42$$

Et pour le **régime dominé par les nœuds** :

$$u_{f,n} = \left(\frac{\rho_l g L^2}{\eta} K_{n0} \right)^{2/3} \left(\frac{Q}{S} \right)^{1/3} \quad 1-43$$

En traçant $\log(u_f)$ en fonction de $\log(Q/S)$, on peut alors déterminer si le régime de drainage s'approche d'un cas limite (canaux ou nœuds) grâce à la loi de puissance, et mesurer la perméabilité correspondante.^[7,34,35]

On doit cependant veiller à ce que le débit ne soit pas trop fort de sorte à ne pas trop déformer, voire déplacer, les bulles. De plus les modèles de régime des canaux et des nœuds ne sont normalement valables que pour des mousses sèches ($\phi_l \leq 0,05$)

1.3.5 Drainage libre – temps caractéristique de demi-drainage

Contrairement à l'expérience de drainage forcé, l'expérience de drainage libre ne permet pas de mesurer la vitesse d'écoulement puisqu'on ne visualise pas le front de drainage. On s'intéresse donc à la durée globale du drainage, qu'on essaye de décrire par un temps caractéristique.

Une possibilité est de définir le temps caractéristique de drainage τ comme la durée nécessaire pour que le front de drainage atteigne le bas de la colonne^[36].

Considérons une colonne de mousse de fraction liquide uniforme $\phi_l(t=0) = \phi_{l0}$, de section S et de hauteur Z .

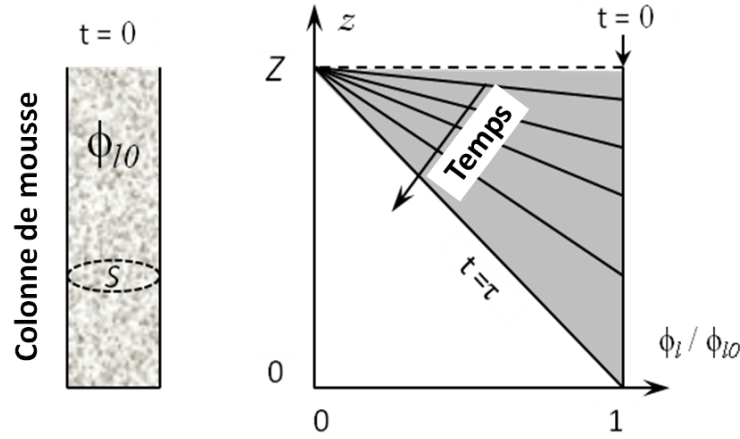


Figure 1-14 : schéma de l'évolution de la fraction liquide en fonction de l'altitude dans une colonne de mousse en drainage libre. A $t=0$, la fraction liquide est uniforme ϕ_{l0} . Ensuite, dans le cas limite des canaux, le profil de fraction liquide varie quasi linéairement avec z tant que $t < \tau$, τ étant le moment où le front de drainage atteint le fond de la colonne $z = 0$. A cet instant, comme schématisé par l'aire hachurée, la moitié du liquide a été extrait de la mousse.

Les simulations numériques montrent que, dans le régime limite des canaux, tant que $t < \tau$, le profil de fraction liquide varie linéairement avec z , du haut de la colonne où $\phi_l \rightarrow 0$, au bas de colonne où $\phi_l = \phi_{l0}$ (Figure 1-14). On montre alors aisément que le volume drainé au temps τ , $V_d(\tau)$, correspond en fait à la moitié du volume total de liquide contenu dans la mousse V_{tot} :

$$V_d(\tau) = \frac{V_{tot}}{2} = \frac{\phi_{l0}SZ}{2} \quad 1-44$$

On parle alors de temps de demi-drainage $\tau_{1/2}^c$ (c pour modèle des canaux).

Par ailleurs, en se plaçant dans la tranche de mousse située en bas de colonne, tant que $t < \tau$ la mousse reste à fraction liquide constante ϕ_{l0} , et l'écoulement est stationnaire de vitesse u_f . On peut donc écrire d'après l'expression 1-38 :

$$V_d(\tau) = \int_0^\tau \phi_{l0} S u_f dt = \int_0^\tau \phi_{l0} S \frac{K(\phi_{l0})}{\eta} \rho_l g dt \quad 1-45$$

Pour une mousse de taille de bulles constante, en **régime limite des canaux**, on obtient d'après l'expression de la perméabilité 1-39 :

$$\tau_{1/2}^c = \frac{1}{2} \frac{Z}{\rho_l g} \frac{\eta}{K_{c0} L^2 \phi_{l0}} \quad 1-46$$

Un calcul similaire est possible dans le **régime limite des nœuds**, où le profil de fraction liquide avec z est davantage quadratique. On montre alors que τ correspond au temps au bout duquel les 2/3 du liquide ont drainé, et :

$$\tau_{2/3}^n = \frac{2}{3} \frac{Z}{\rho_l g} \frac{\eta}{K_{n0} L^2 \phi_{l0}^{1/2}} \quad 1-47$$

1.3.6 Résumé

Le drainage d'une mousse se décrit comme l'écoulement du liquide dans un poreux. Il dépend donc :

- de la fraction liquide : plus la mousse est humide, plus les pores sont larges, plus elle draine rapidement,
- de la taille des bulles : plus les bulles sont grosses, plus la porosité est faible, plus la mousse draine rapidement,
- de la rhéologie de la phase liquide en écoulement : plus elle est visqueuse, moins elle drainera vite
- de la rhéologie des interfaces eau-air : plus celles-ci sont mobiles, plus le drainage est rapide.

Cette description implique la définition d'une perméabilité de la mousse. Deux modèles limites simplifient l'expression de cette perméabilité : le **modèle des canaux** et le **modèle des nœuds**. Pour savoir quel modèle est valable, on peut se reporter au diagramme **Erreur ! source du renvoi introuvable..**

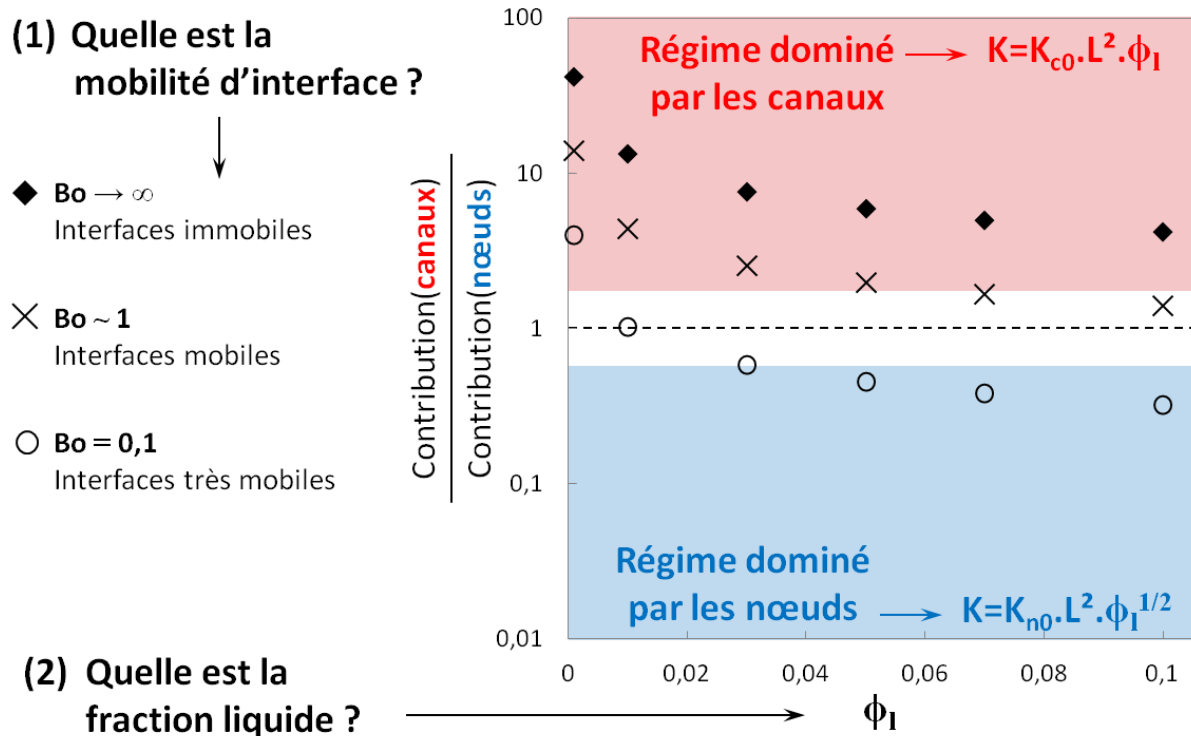


Figure 1-15 : évolution du rapport de la contribution des canaux sur la contribution des nœuds dans la perméabilité de la mousse, en fonction de sa fraction liquide et pour différentes mobilités d'interface ($I_{c\perp}(Bo)$ a été estimé à l'aide de l'expression 1-36, et I_n a été pris constant à 100, valeur proposée par^[6]). Le modèle des canaux est d'autant plus valable que les mousses sont sèches et les interfaces immobiles (zone rouge). Le modèle des nœuds est d'autant plus valable que la mousse est humide et les interfaces mobiles (zone bleue). Dans la zone intermédiaire (blanche), il faut considérer les contributions des deux, canaux et nœuds, et la dépendance en Bo des coefficients K_{c0} et K_{n0} .

1.4 Stabilisation des mousses : état de l'art

Cette partie résume les différentes stratégies développées dans la littérature pour limiter la déstabilisation des mousses aqueuses. Nous avons établi trois premières parties – renforcement des interfaces, contrôle du mûrissement, et ralentissement du drainage – bien que la plupart des travaux recherchent une stabilisation globale qui recoupe ces thèmes. La quatrième partie traite plus spécifiquement des mousses de fluides complexes, dont la physico-chimie et la rhéologie s'éloigne des solutions aqueuses newtoniennes utilisées pour les modèles décrits ci-dessus.

1.4.1 Renforcement des interfaces et des films

Stabiliser une mousse, c'est d'abord s'assurer de créer des interfaces et des films stables pour éviter leur rupture spontanée. La première chose à faire pour limiter la rupture des films est de ralentir leur drainage, qui les amincit, et donc les fragilise. Cela fera l'objet de la partie 1.4.3.

En outre, diverses stratégies ont été explorées pour renforcer les interfaces eau-air elles-mêmes. Elles visent en particulier à les rendre plus rigides, ou leur conférer des interactions répulsives qui s'opposent à leur rapprochement dans les films.

1.4.1.1 Utiliser des mélanges de tensioactifs et cotensioactifs

L'utilisation d'un mélange de tensioactifs de charge opposée, ou mélange *catanionique*, a permis de réaliser des mousses d'une stabilité bien supérieure à celles réalisées avec un seul des tensioactifs^[37]. L'augmentation de stabilité est imputée à deux effets principaux :

- la formation aux interfaces de monocouches mixtes, compactes et rigides. En effet, la présence de charges opposées diminue les répulsions électrostatiques entre têtes chargées des tensioactifs, et permet de former à l'interface des couches plus denses. La tension de surface est réduite, et la rigidité d'interface augmentée (module de compression élevé, et comportement vitreux).
- La formation dans le volume de vésicules, qui dans les films s'accrochent aux interfaces et les rendent plus épaisses et rigides encore. Elles viscosifient également la phase aqueuse, ce qui ralentit le drainage des films^[38].

Il faut cependant noter que ces mélanges ont montré une faible moussabilité.

Le groupe de Denkov a également élaboré une recette de mélanges de tensioactifs anionique (sodium lauryl-dioxyethylene sulfate, SLES), zwitterionique (cocoamidopropyl betaine, CAPB), et neutre (myristic acid, MAC, ou Lauric acid LAC) permettant d'obtenir des interfaces extrêmement rigides^[39]. Dans ce système, le mélange catanionique forme des

micelles qui permettent de solubiliser l'acide gras, et de le transporter jusqu'à l'interface où il forme alors une monocouche condensée, insoluble.

1.4.1.2 Adsorber des particules aux interfaces

Il y a plus d'un siècle que Ramsden^[40] et Pickering^[41] ont découvert la capacité qu'ont certaines petites particules pour stabiliser des interfaces et former des émulsions ou des mousses très stables. Mais ces vingt dernières années, notamment grâce aux récents progrès en nanotechnologie, lesdites mousses et émulsions de Pickering ont été très largement étudiées et développées^[42-45], démontrant une stabilité allant jusqu'à plusieurs années.

L'adsorption d'une particule à une interface (liquide-gaz ou liquide-liquide) diffère de celle d'un tensioactif en cela qu'elle est quasi irréversible. En effet son énergie de désorption W (si l'on néglige la gravité/flottabilité) s'écrit^[46] :

$$W = \gamma_0 \pi (d/2)^2 (1 \pm \cos\theta)^2 \quad 1-48$$

où γ_0 est la tension de surface de l'eau, d est le diamètre des particules, et θ l'angle de contact entre l'interface eau-air et la particule. Pour une particule de diamètre 100nm, formant un angle de contact de 90° , l'énergie d'interface est ainsi plus de 10^5 fois supérieure à $k_B T$.

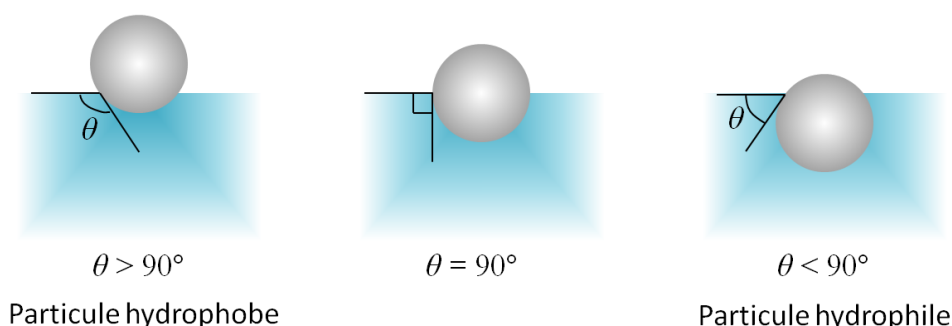


Figure 1-16 : Les différentes configurations d'une particule à l'interface eau-air, suivant l'angle de contact θ . Une particule hydrophobe se place majoritairement dans l'air et a un angle de contact $> 90^\circ$. Une particule hydrophile se place majoritairement dans l'eau et a un angle de contact $< 90^\circ$.

Enfin, les particules créent de par leur grande taille des déformations macroscopiques des interfaces qui sont le siège d'interactions capillaires non négligeables^[47].

Dans les mousses, selon la nature et les interactions entre particules, divers mécanismes de stabilisation des films ont été identifiés, comme l'illustre la figure ci-dessous^[45] :

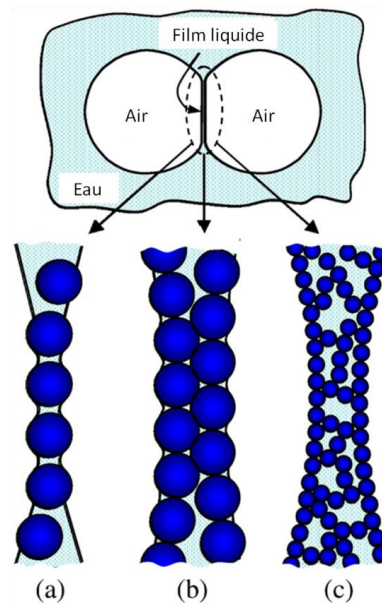


Figure 1-17 : les différents mécanismes de stabilisation des films par des particules. (a) monocouche de particule pontant deux interfaces, (b) deux monocouches à chaque interface eau-air se combinent en bicouche dans le film, (c) les particules forment un réseau percolé et épais (extrait de ^[45])

Pour stabiliser des interfaces avec des particules, toute la subtilité réside alors dans le « dosage d'hydrophobie » qu'il faut leur conférer. Les groupes de Binks et Langevin sont notamment parvenus à réaliser des mousses à partir de seules particules de silice partiellement hydrophobées, par silanisation des groupes SiOH de surface, permettant un ajustement fin de l'angle de contact des particules ^[48–50].

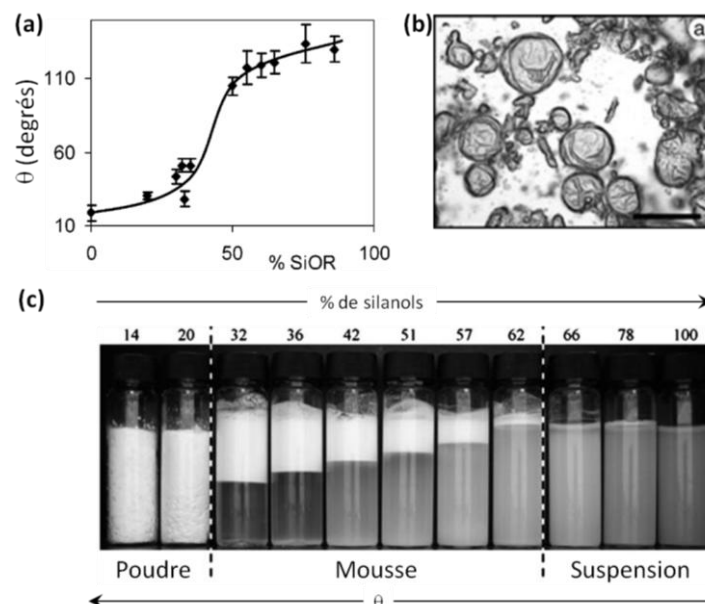


Figure 1-18 : (a) contrôle de l'angle de contact des particules de silice, grâce à l'ajustement du rapport Silanols(SiOH)/Silanes(SiOR) en surface (extrait de ^[49]). (b) photographie, vue au microscope optique, de mousse stabilisée par des particules de silice avec 32% de SiOH en surface. Barre d'échelle 50 μm . La présence de flambement à la surface des bulles et de bulles non sphérique est caractéristique des interfaces stabilisées par des particules (extrait de ^[48]). (c) en faisant varier le pourcentage de silanols, on fait varier l'angle de contact entre 0 et 180°. Les mousses se forment pour des valeurs d'angle de contact intermédiaires, proches de 90°. Pour des particules très hydrophiles, les particules restent en suspension dans l'eau. Pour des particules très hydrophobes, on peut obtenir de l'eau en poudre (extrait de ^[50]).

Ces mousses ont montré des temps de vie de l'ordre de l'année, démontrant l'exceptionnelle robustesse des interfaces stabilisées par des particules. L'existence de flambement à la surface des bulles, ou de bulles non sphériques, sont d'autres témoins du comportement très rigide, de type solide, des interfaces couvertes de particules. Cependant, il n'est encore pas certain que la contribution des particules soit systématiquement concentrée à l'interface. En effet la silice hydrophobée a tendance à s'agréger, et l'effet des agrégats est encore mal identifié dans la stabilisation de la mousse elle-même. La percolation des agrégats peut mener à la formation d'un gel colloïdal dans le volume, ce qui peut contribuer à la stabilité des bulles^[51].

D'autres études se sont intéressées à la stabilisation d'interfaces par des particules de latex. Elles permettent en effet, grâce à la synthèse en émulsion, d'avoir des particules sphériques, très monodisperses, et de chimie de surface contrôlée (charge, couronne de polymère), avec possibilité de faire varier la nature du cœur latex (notamment de la température de transition vitreuse) et ainsi disposer de particules filmifiantes.

Le groupe de Armes a par exemple réalisé des mousses très stables en utilisant des latex poly(styrène) stabilisés stériquement par une couronne de polymère^[52,53]. Le comportement est alors très différent de celui de la silice hydrophobée. En effet, les particules de latex, monodisperses, ont tendance à former des arrangements très ordonnés aux interfaces. On observe des monocouches hexagonales compactes, donnant des bicouches dans les films. La formation de monocouches de latex à l'interface avaient déjà été exploitées par le groupe de Stone pour la réalisation des Armored Bubbles^[54].

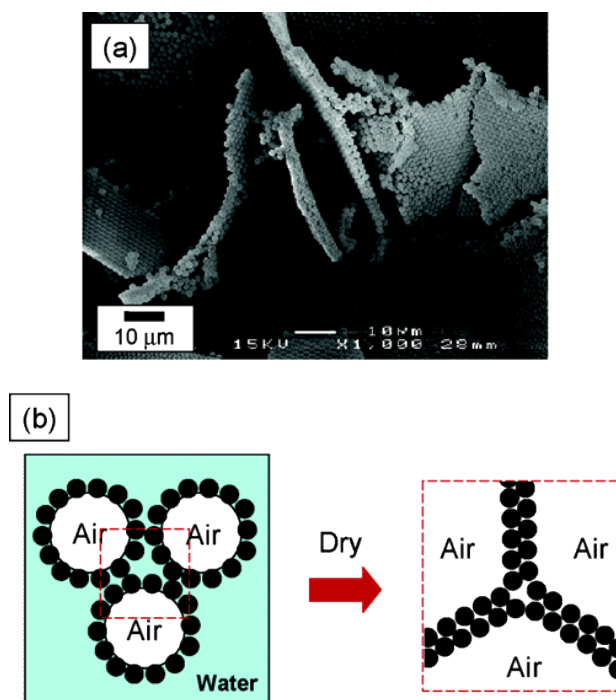


Figure 1-19 : (a) photographie MEB de la tranche d'un fragment de mousse sèche mettant en évidence les doubles couches de particules et arrangements hexagonaux compacts, et (b) schéma de leur formation lors du séchage de la mousse (extraits de ^[52])

En faisant varier la charge de surface des particules de latex, le groupe de Armes a également mis en évidence que les particules cationiques sont plus efficaces pour stabiliser les mousses que les particules anioniques^[53,55]. Les auteurs interprètent cet effet en rappelant qu'une interface eau-air possède un potentiel électrostatique négatif, ce qui peut en principe induire des interactions attractives avec des particules chargées positivement, et des interactions répulsives avec des particules chargées négativement.

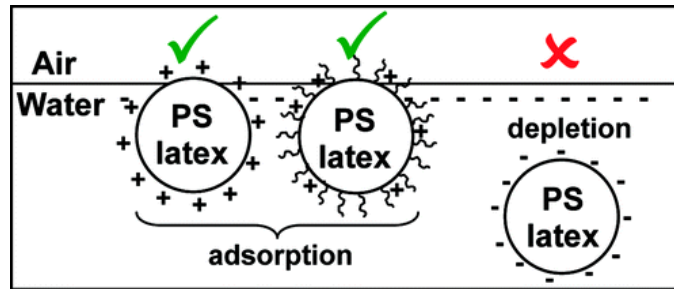


Figure 1-20 : représentation schématique de l'interaction de trois types de particules de latex avec une interface eau-air. Les particules chargées positivement subissent une interaction électrostatique positive qui favorise leur adsorption, tandis que les particules chargées négativement subissent une répulsion électrostatique défavorable à leur adsorption (extrait de^[53])

D'autres types de particules ont également été utilisés pour stabiliser des interfaces. Alargova *et al.*^[56] ont réalisé un travail original en générant des mousses, par simple agitation manuelle, à partir de particules anisotropes : des bâtonnets de polymère hydrophobe. La stabilisation s'effectue par un mécanisme encore différent de ceux des études précédentes. En effet l'étude montre que les bâtonnets se placent à l'interface eau-air en couches épaisses et denses, conférant aux bulles une stabilisation stérique, mais ne permettant pas la formation de film minces (par opposition au cas des monocouches compactes de latex ou des multicouches percolées de silice).

1.4.1.3 Utiliser des mélanges particules/tensioactifs

L'adsorption de particules aux interfaces est un moyen efficace de les stabiliser, mais elle nécessite la synthèse préalable complexe de particules exhibant le bon état de surface.

Une possibilité plus simple à mettre en œuvre et permettant de contrôler *in situ* l'hydrophobie (l'angle de contact) et la charge des particules est d'utiliser un tensioactif capable de s'adsorber sur les particules. En exploitant divers types d'interactions avec le tensioactif (électrostatiques, hydrophobes, liaisons hydrogène...), cette technique est alors adaptable à de multiples systèmes de particules : tensioactif cationique sur silice^[57-59] ou laponite^[60], carbonate de calcium cationiques et tensioactif anionique^[61].

Wang *et al.* reportent même l'utilisation d'un mélange de tensioactif de charge opposée sur de la silice. Le tensioactif cationique est introduit pour s'adsorber sur la silice et moduler son hydrophobie, tandis que l'anionique stabilise à court terme les bulles pour permettre aux particules de s'adsorber^[62]. Mais de nouveau, dans ces systèmes très concentrés en

particules, on peut soupçonner que la stabilisation de mousse ne soit plus uniquement due à ce qu'il se passe aux interfaces.

1.4.2 Contrôle du mûrissement

On a vu en 1.2.2 que de manière générale, la cinétique de mûrissement d'une mousse dépend de la fraction liquide : plus la mousse est sèche, plus elle mûrit vite. Là encore, la première chose à faire pour combattre le mûrissement est donc d'empêcher le drainage de la mousse. Elle dépend aussi de la taille initiale des bulles : les petites bulles croissent plus rapidement.

Le mûrissement dépend par ailleurs fortement des propriétés physiques et physico-chimiques de ses composants. En effet, on a vu que la cinétique fait intervenir le coefficient de diffusion effectif \mathcal{D}_g^{eff} du gaz dans les films, dont l'expression est rappelée ci-dessous :

$$\mathcal{D}_g^{eff} = \delta \frac{2\gamma k_H \mathcal{D}_g V_m}{e} \quad 1-49$$

où apparaissent notamment γ la tension de surface, k_H la constante de Henry qui quantifie la solubilité du gaz dans la phase aqueuse, \mathcal{D}_g le coefficient de diffusion propre du gaz dans la phase aqueuse, et e l'épaisseur des films.

On peut donc imaginer jouer sur ces paramètres pour contrôler le mûrissement.

1.4.2.1 Diminuer la solubilité du gaz

La cinétique de mûrissement dépend notamment de la solubilité du gaz dans la phase aqueuse. Les mousses de CO_2 , gaz très soluble dans l'eau, mûrissent plus rapidement que les mousses de N_2 , qui mûrissent elles-mêmes plus rapidement que les mousses de perfluoroethane C_2F_6 qui est quasi insoluble dans l'eau^[15].

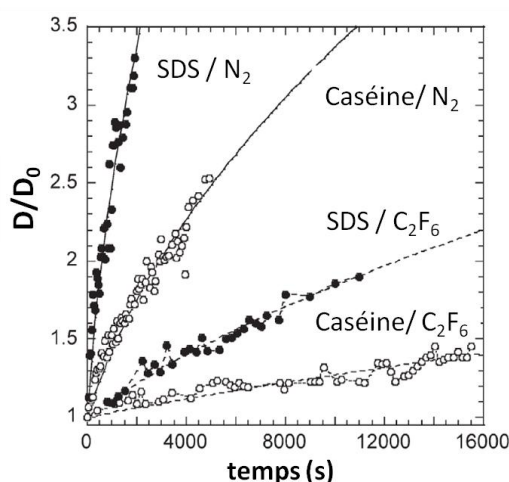


Figure 1-21 : évolution par mûrissement du diamètre des bulles normalisé par le diamètre initial, pour des mousses de fraction liquide constante, réalisées avec des solutions de SDS ou de Caséine, et deux types de gaz N_2 et C_2F_6 (extrait de ^[15])

L'ajout dans le gaz moussant soluble d'une faible quantité d'un second gaz insoluble dans l'eau permet également de freiner le mûrissement par un effet osmotique^[63]. En effet, si le gaz soluble diffuse, cela perturbe localement l'équilibre des potentiels chimique, ce qui n'est pas favorable. On utilise souvent des traces de vapeur de perfluorohexane (C_6F_{14}) dans l'air. Weaire *et al.*^[64] ont pu vérifier expérimentalement que même une faible quantité de N_2 (pourtant soluble) limite le mûrissement dans une mousse de CO_2 .

1.4.2.2 Diminuer la perméabilité au gaz des films minces

La vitesse de mûrissement décroît quand l'épaisseur des films augmente. Sur la Figure 1-21, la différence entre les mousses de SDS et de caséine peut s'interpréter par la différence d'épaisseur des films. En effet les films stabilisés par la caséine sont 5 à 7 fois plus épais que les films de SDS^[65], ils sont donc moins perméables, et la mousse mûrit moins vite.

Les propriétés des interfaces semblent également affecter la perméabilité des films^[39,66], bien que cela ne soit pas encore tout à fait clair du fait de la difficulté à distinguer la contribution dans l'épaisseur des films.

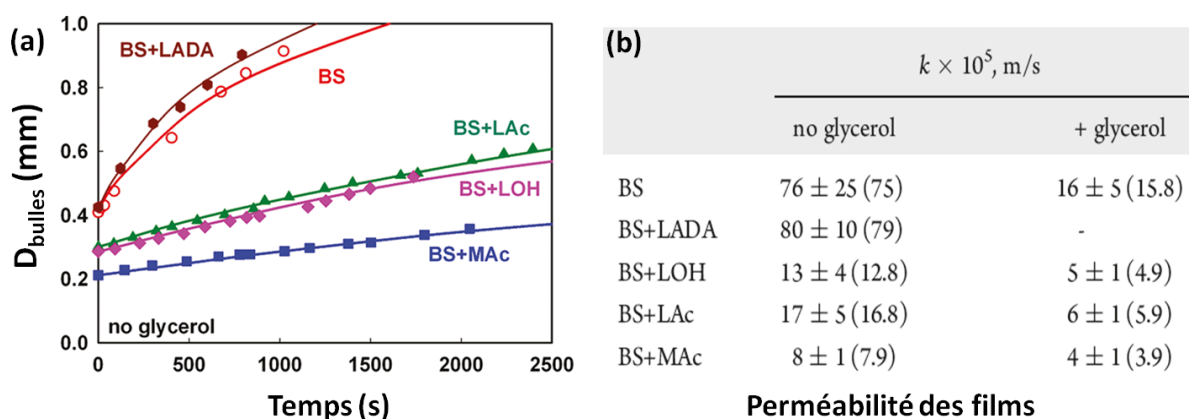


Figure 1-22: (a) évolution dans le temps du diamètre moyen des bulles pour différents systèmes tensioactifs/cotensioactif. BS désigne la solution de tensioactif de base, qui est un mélange de tensioactifs anionique (sodium lauryl-dioxyethylene sulfate, SLES), zwitterionique (cocoamidopropyl betaine, CAPB). LAc désigne l'acide laurique, LOH le lauryl alcool, MAc l'acide myristique, et LADA le aminon L-02 Bis-(2-hydroxyethyl)-lauramide. (b) perméabilité k des films des mousses correspondantes, en présence ou non de glycérol (40% en masse), déterminée à partir d'une comparaison des données expérimentales au modèle développé dans l'étude (extraits de ^[66])

Dans ces études, l'ajout de co-surfactant, dont on sait qu'ils dopent la viscoélasticité des couches adsorbées, s'est également montré efficace pour limiter le mûrissement. Cependant, il semble qu'ici cela s'explique d'avantage par une diminution de la perméabilité du gaz à travers les couches adsorbées, que par une résistance de l'interface à la compression/dilatation. En effet, selon les auteurs, la déformation induite par le mûrissement est suffisamment lente pour permettre la relaxation mécanique des interfaces.

Ils constatent également que l'ajout de glycérol diminue la perméabilité des films. Les auteurs avancent que cela n'affecte pas la perméabilité des couches adsorbées. Le glycérol

modifierait cette fois la phase aqueuse, en réduisant la solubilité et la diffusivité du gaz dans celle-ci.

1.4.2.3 Augmenter la viscoélasticité de la phase continue

Il est théoriquement possible de freiner le mûrissement d'un point de vue mécanique en augmentant le caractère viscoélastique de la phase continue. Kloek et al.^[67] ont montré numériquement que l'élasticité de la phase continue et/ou l'élasticité d'interface peuvent stopper complètement la dissolution d'une bulle (Figure 1-23).

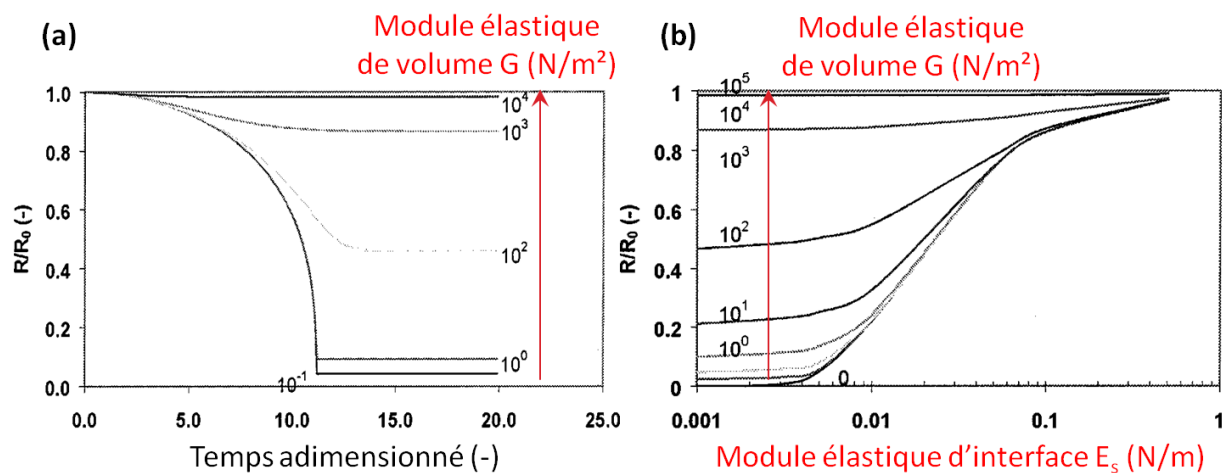


Figure 1-23 : (a) effet du module de cisaillement de volume G sur la dissolution d'une bulle. (b) effet combinés des modules élastique de surface E_s et de cisaillement de volume G sur la dissolution d'une bulle. Les valeurs de G sont reportées en échelle logarithmique, de 10 en 10, entre 10^{-2} et 10^5 N/m². Les lignes figure (b) indiquent le rayon relatif auquel la bulle se stabilise (extrait de ^[67]).

En revanche, la viscosité d'interface et de volume peuvent ralentir, mais non stopper complètement, la dissolution des bulles. De plus l'effet de viscosité de volume n'est sensible que pour des valeurs de viscosité supérieures à 10^7 Pa.s (Figure 1-24).

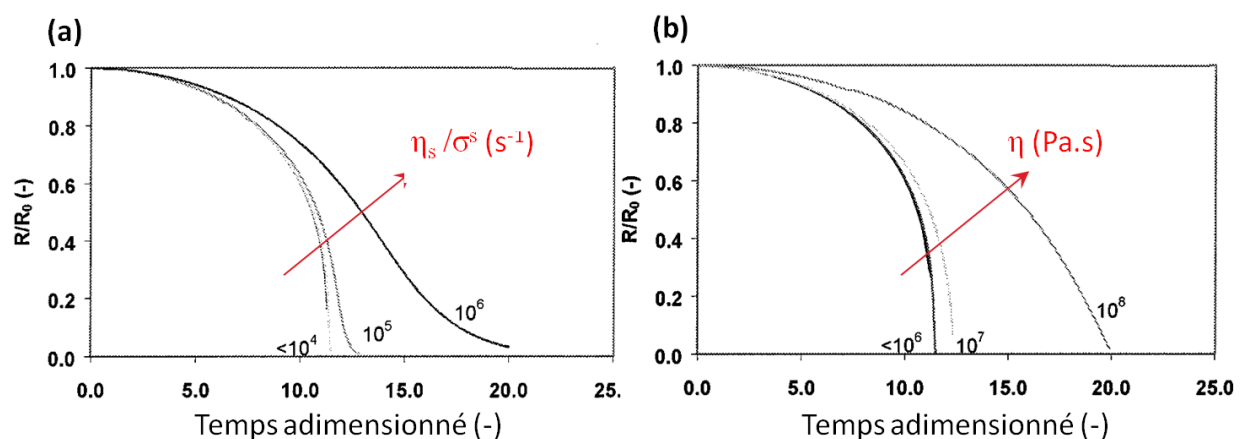


Figure 1-24 : (a) effet de la viscosité en cisaillement de surface η_s sur la dissolution d'une bulle, en l'absence de contrainte venant du volume. Les valeurs indiquées sont celles du rapport η_s/σ^s où σ^s est la contrainte de surface en cisaillement. (b) effet de la viscosité de volume η sur la dissolution d'une bulle, en l'absence d'élasticité de surface. Ni la viscosité de surface, ni la viscosité de volume ne peuvent stopper complètement la dissolution de la bulle. (extraits de ^[67]).

Cela a été vérifié expérimentalement dans le cas d'émulsions eau-huile^[68]. Cependant, dans le cas des mousses, le rôle de l'élasticité de surface dans les mousses reste plus complexe à démontrer. Nous avons vu en effet que, d'autant plus dans les mousses sèches, le mûrissement ne dépend plus seulement de la taille des bulles mais aussi de leur forme et de leur nombre de voisines.

1.4.2.4 Utiliser des espèces d'adsorption irréversible

Enfin, un procédé bien connu dans les émulsions et les mousses pour ralentir ou bloquer le mûrissement est l'utilisation d'espèces qui s'adsorbent irréversiblement aux interfaces, comme les particules^[69,70] ou certaines protéines^[71]. Dans ce cas, si une bulle vient à diminuer en taille, cela entraîne une augmentation de la concentration de surface de l'espèce. L'interface se rigidifie et oppose cette fois une résistance mécanique. Le mûrissement peut alors être stoppé, comme prédit par Kam et Rossen^[72].

La couverture des bulles doit en revanche être suffisante (concentration en particules supérieure à 0,7 % en masse dans l'exemple ci-dessus), ce qui implique en général d'ajouter de grandes quantités de particules. Comme le reportent Rio *et al.*^[73], pour réaliser une mousse de quantité d'air donnée, et selon un même procédé de moussage, lorsqu'il suffit de $3 \cdot 10^{-3}\%$ en masse de surfactant, ou $2 \cdot 10^{-2}\%$ de protéines, il faut au moins 1% en masse de particules.

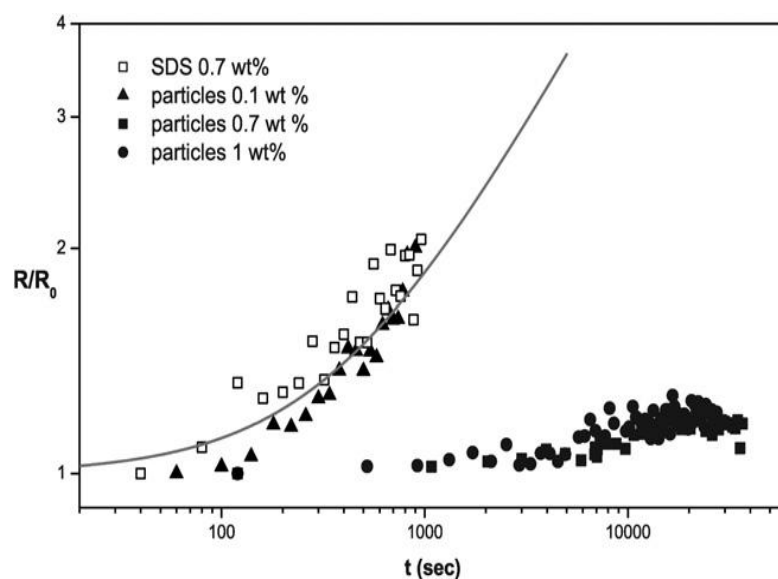


Figure 1-25 : évolution dans le temps du rayon des bulles, normalisé par le rayon initial, pour des mousses réalisées à partir d'une solution de SDS, ou de suspensions de particules de silice hydrophobées (34% de silanols), à différentes concentration en particules. La fraction liquide des mousses est constante à 0,25. Au dessus de 0,7%, la couverture en particules est suffisante pour bloquer le mûrissement. En dessous de 0,7% en masse de particules, les bulles croissent autant que dans une mousse de SDS (extrait de ^[70])

On remarque enfin qu'en réalité, la croissance des bulles n'est jamais complètement stoppée, un phénomène qui n'est à l'heure actuelle toujours pas complètement élucidé.

1.4.3 Ralentissement du drainage

Finalement, le drainage qui apparaît dès les premiers instants après la génération de la mousse, reste le mécanisme de déstabilisation le plus nuisible puisqu'il fragilise les interfaces et accélère le mûrissement.

On a vu que le temps de drainage, dans ses divers définitions, varie comme η/K . Les stratégies pour combattre le drainage visent donc naturellement à augmenter la viscosité η du fluide, et diminuer la perméabilité K de la mousse. Cependant une telle approche ne pourra que ralentir, et non stopper, l'écoulement du fluide. Il faut aller vers les fluides complexes, pour espérer le bloquer complètement.

1.4.3.1 Obstruer les bords de Plateau et les nœuds

Une première idée pour empêcher l'écoulement de la phase aqueuse consiste à introduire des particules dans la mousse capables d'obstruer physiquement les bords de Plateau et les nœuds. Deux cas de figure peuvent être envisagés :

- Capture d'une particule isolée dans le bord de Plateau ou le nœud. Il faut alors que la taille de la particule soit suffisamment grande par rapport à celles des pores de la mousse pour être capturée et boucher le pore^[74].
- Accumulation de particules et formation d'un bouchon. La fraction en particules devient alors un paramètre de contrôle^[75,76].

Le bouchage des pores de la mousse a également été observé avec des objets plus mous, comme on l'a vu précédemment avec les vésicules^[37], mais encore des longs tubes, formés par des mélanges catanioniques^[77].

1.4.3.2 Augmenter la viscosité du fluide et des interfaces

Une seconde approche plutôt naturelle consiste à augmenter la viscosité du fluide moussant. L'ajout d'un agent viscosifiant (glycerol, xanthane) s'est montré effectivement efficace pour ralentir le drainage des films^[35,39,78].

Cependant, les répercussions sur le moussage d'une augmentation de la viscosité du fluide limitent beaucoup ce levier de stabilisation. En effet, plus la solution moussante est visqueuse, plus l'entraînement d'air est difficile, comme le reportent empiriquement Lesov *et al.*^[79]

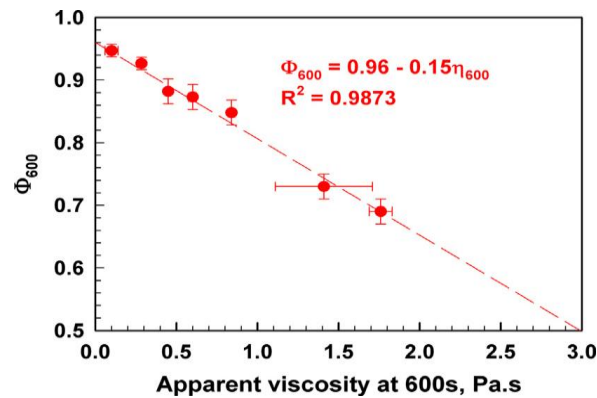


Figure 1-26 : effet de la viscosité de la phase continue sur le moussage d'un mélange de particules de silice et de tensioactif zwitterionique (CAPB). On reporte ici la fraction d'air ϕ_{600} , mesurée après 600s de moussage mécanique, en fonction de la viscosité apparente de la solution, mesurée 600s après mélange d'une suspension de particules à la solution de CAPB. La quantité d'air que l'on peut emprisonner dans la mousse diminue linéairement avec la viscosité de la phase continue (extrait de ^[79]).

De plus, la présence du viscosifiant a en réalité toutes les chances de modifier la dynamique d'advection, d'adsorption et de désorption des espèces à l'interface, ce qui reste encore peu discuté.

Il est en revanche possible d'augmenter fortement la viscosité des interfaces sans trop modifier les propriétés dans le volume, grâce à des co-tensioactifs. Or, comme discuté en 1.3.3, la perméabilité K est fonction du nombre de Boussinesq Bo : plus les interfaces sont visqueuses par rapport au volume (plus Bo est grand), plus l'écoulement est dissipatif, et plus la perméabilité diminue. Golemanov *et al.* ont ainsi montré l'effet de la rigidité des interfaces sur le drainage des films^[39] :

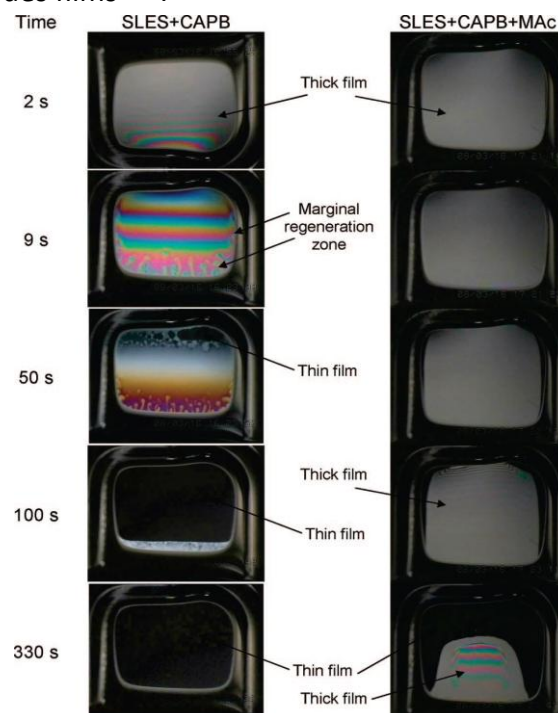


Figure 1-27 : Photographies montrant l'aminçissement par drainage d'un film mince, formé en retirant rapidement un cadre rectangulaire (6x4mm) plongé dans une solution de tensioactifs, éclairé en lumière blanche. Comparé au film de gauche, formé à partir d'une solution ne contenant que le mélange de tensioactifs SLES/CAPB, la présence supplémentaire dans le film de droite de l'acide myristique (MAc), un co-tensioactif insoluble qui rigidifie les interfaces, ralentit considérablement l'aminçissement du film (extrait de ^[39]).

On utilise également couramment le dodécanol comme co-tensioactif du SDS ou du TTAB, qui font des monocouches fluides aux interfaces. On observe également un effet de frein sur le drainage^[78,80] imputé à la plus grande rigidité des interfaces.

1.4.4 Mousses de fluides complexes

Certains fluides s'opposent par nature aux déformations et aux écoulements. Les fluides à seuil par exemple ne s'écoulent pas au repos. Ils ne s'écoulent que lorsque la contrainte dépasse une certaine valeur, appelée contrainte seuil. L'utilisation dans une mousse d'un fluide à seuil peut donc en principe supprimer le drainage si la contrainte seuil est suffisante. Il existe cependant peu d'études sur ce sujet.

Guillermic *et al.* ont observé un tel blocage du drainage en introduisant dans une mousse de SDS des particules de laponite. Lors d'une première phase de drainage de la mousse, la laponite se confine dans bords de Plateau, et apparaît un seuil qui bloque complètement l'écoulement^[81].

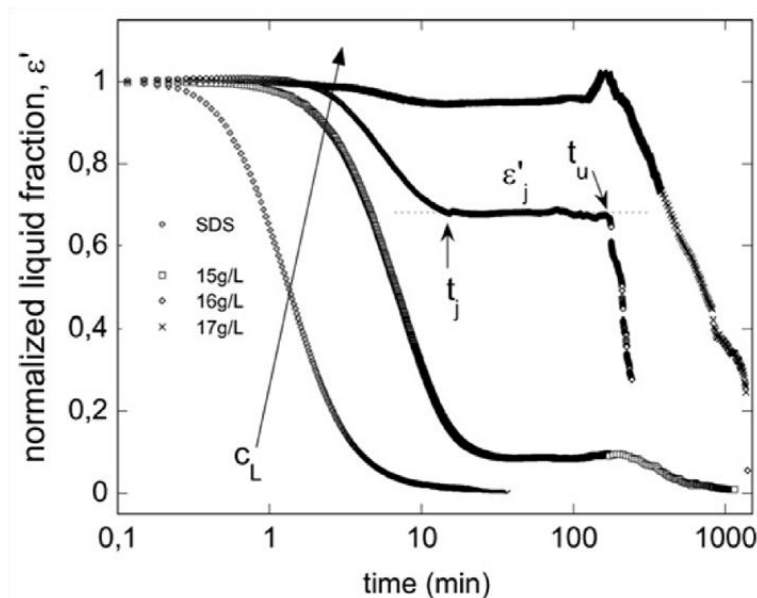


Figure 1-28 : drainage, mesuré par l'évolution dans le temps de la fraction liquide à une position fixe, dans des mousses de SDS seul, et de SDS contenant diverses concentrations en laponite C_L . Pour les courbes où $C_L \geq 16\text{g/L}$, on constate qu'à un instant t_j le drainage se stoppe complètement, avant de redémarrer à un instant ultérieur t_u . Le confinement des particules provoqué par le drainage induit temporairement un changement de rhéologie du fluide, qui acquiert un seuil d'écoulement bloquant le drainage (extrait de^[81]).

Le drainage finit cependant par redémarrer, à cause du mûrissement qui augmente peu à peu la taille des bulles et donc des bords de Plateau.

Les émulsions concentrées peuvent également se comporter comme des fluides à seuil. Or si la plupart du temps, les gouttelettes d'huiles ont un effet anti-moussant^[82], il est parfois possible de former des mousses d'émulsions eau-huile^[83,84]. Les auteurs montrent alors que, diluée, la mousse d'émulsion draine et mûrit comme une mousse de tensioactif classique. Mais lorsque la fraction volumique de gouttelettes d'huile est proche ou

supérieure à 0,64 (arrangement aléatoire de sphères au contact), l'émulsion acquiert un caractère viscoélastique et un seuil d'écoulement capable de bloquer le drainage.

D'autres équipes ont exploité cette fois la formation d'un gel dans le fluide, capable de figer totalement le système. Une telle stratégie a notamment été utilisée pour synthétiser des matrices poreuses d'hydrogel à partir de gel d'alginate^[85,86] ou de gélatine^[87,88]. Cependant il existe encore peu d'études fondamentales consacrées à la stabilité de telles mousses gélifiées ou à leur procédé de génération. Testouri *et al.* recourent à un appareil microfluidique pour générer des bulles avec un surfactant dans une solution de chitosan, lequel est ensuite réticulé par le glyoxal^[89]. Des assemblages de bulles très monodisperses et ultra-stables sont ainsi générés, où ni drainage ni mûrissement n'est observé.

Dans cette étude, le gel formé est un gel chimique, c'est-à-dire irréversible du fait de la formation de liaisons covalentes entre les molécules de polymère. Cela rend donc toute mise en forme difficile après gélification. On peut former un gel réversible, dit gel physique, avec des interactions faibles entre particules par exemple. Le groupe de Denkov, en réalisant des mousses de mélanges Silice/CAPB, reporte la formation d'un gel qui bloque tant le drainage que le mûrissement^[90].

Conclusion

Après formation d'une mousse, trois phénomènes viennent plus ou moins simultanément la déstabiliser : la coalescence, le mûrissement et le drainage. Pour conserver la mousse, il faut donc combattre ces trois mécanismes.

Cela commence par rendre les interfaces eau-air plus viscoélastiques, ce que l'on peut obtenir par l'utilisation de mélanges de tensioactifs, ou l'adsorption de particules, en couches plus ou moins épaisses. L'élasticité des interfaces s'oppose alors à la coalescence et permet de bloquer le mûrissement. La rigidité d'interface va également jouer un rôle dans le drainage : elle diminue la perméabilité des canaux de la mousse en imposant une vitesse aux interfaces faible ou nulle, rendant l'écoulement fortement dissipatif.

On peut également jouer sur la rhéologie de la phase continue dans le volume. En rendant le fluide plus viscoélastique, on ralentit non seulement le drainage, mais aussi le mûrissement, du fait de l'amincissement des films qui est ralenti, et des contraintes élastiques qui apparaissent lorsque la taille des bulles varie. L'introduction de particules peut également dans certaines conditions former des bouchons dans les canaux et les nœuds. Enfin, figer l'écoulement par la formation d'un fluide à seuil ou d'un gel peut permettre de vaincre complètement le drainage et le mûrissement.

S'il existe donc de nombreuses stratégies pour stabiliser une mousse, on peut noter qu'elles rendent la mousse systématiquement plus difficile à réaliser. En effet, elles requièrent des ingrédients élaborés : particules hydrophobées, mélanges de gaz, systèmes

multiphasiques liquide/particules. De plus elles s'accompagnent la plupart du temps d'une diminution significative de la moussabilité : espèces plus lentes à s'adsorber aux interfaces, nécessitant aussi plus d'énergie, fluide plus visqueux entraînant moins d'air et rendant difficile la division des bulles...

Parallèlement, ces différentes stratégies éloignent grandement le système du cas simple de la solution de tensioactifs, utilisé pour décrire et développer les modèles de mousses. On travaille avec des fluides hétérogènes, dans lesquels les lois de diffusion du gaz pour le mûrissement ou d'écoulement du fluide pour le drainage deviennent entre autres plus complexes. On utilise d'ailleurs des fluides complexes, au sens de la rhéologie, tandis que les descriptions usuelles du mûrissement et du drainage supposent un fluide newtonien. La compréhension des phénomènes sur de telles mousses en est donc rendue plus difficile et reste souvent incomplète.

Enfin, à ces deux premières difficultés s'ajoute celle de la compatibilité de telles stratégies avec les problématiques industrielles, notamment la synthèse de matériaux. La stabilisation de mousses par la silice par exemple, plutôt bien documentée et maîtrisée, requiert une grande quantité de particules, qui impose la nature de la matrice du matériau. Elle est de plus un matériau dense et abrasif. L'augmentation de l'énergie de moussage nécessaire est aussi un inconvénient.

Ce travail a pour objet l'identification et la compréhension de méthodes de super-stabilisation de mousses par des fluides complexes, en essayant d'assurer un moussage aisé.

Chapitre 2. Mousses de particules de latex

Introduction

L'adsorption de particules colloïdales à une interface eau-air lui donnent des propriétés uniques^[42–45]. Contrairement aux tensioactifs, les particules s'adsorbent irréversiblement aux interfaces menant à la formation d'une armure solide et dont les propriétés mécaniques ont été étudiées par divers groupes^[91–98]. En particulier, de telles armures constituent avant tout une protection mécanique permettant d'empêcher des gouttes ou des bulles de coalescer, comme l'illustre la fabrication d'eau en poudre^[99,50]. Elles confèrent également aux interfaces une grande résistance à la compression^[100,101,69], permettant l'obtention de mousses et émulsions très stables vis-à-vis du mûrissement^[70].

L'énergie de désorption des particules dépend de leur taille et de leur hydrophobie, quantifiée par l'angle de contact à l'interface : pour une particule de diamètre d et d'angle de contact à l'interface θ , l'énergie de désorption s'écrit^[46] $W = \gamma\pi(d/2)^2(1 \pm \cos\theta)^2$ où γ est la tension de surface liquide-liquide ou liquide-air. Cette énergie est maximale pour $\theta = 90^\circ$. Pour des particules trop hydrophiles ($\theta \simeq 0^\circ$) ou trop hydrophobe ($\theta \simeq 180^\circ$), l'énergie de désorption tend vers 0 et les particules ne sont alors pas efficaces pour stabiliser les interfaces.

Plusieurs techniques ont été imaginées pour ajuster l'angle de contact, notamment sur des particules inorganiques, comme par exemple le greffage chimique de silanes hydrophobe à la surface de particules de silice^[48,102–104]. D'autres ont réalisé un tel ajustement *in-situ*, grâce à l'adsorption spontanée sur des particules inorganiques – Laponite^[105,106], CaCO_3 ^[107], Silice^[108,58,109] – de tensioactif de charge opposée. Ceux-ci viennent se lier par interaction électrostatique aux charges portées par les particules grâce à leur tête ionique, ajoutant du même coup des chaînes carbonées hydrophobes en surface. L'angle de contact augmente donc simultanément à la diminution de la charge. Or la charge des particules est aussi connue comme étant un paramètre important pour leur adsorption

aux interfaces : les particules anioniques semblent en effet moins efficaces que les cationiques, vraisemblablement à cause d'interactions répulsive avec l'interface, supposée chargée négativement^[44]. Avec ces mélanges particules inorganiques/tensioactifs, les mousses les plus stables sont obtenues lorsque les particules sont quasi-neutres, et d'angle de contact entre 50 et 90°^[58,105–109]. Mais dans ces cas les deux paramètres sont alors systématiquement couplés.

Contrairement aux particules inorganiques, on trouve moins d'étude concernant l'utilisation de particules de latex pour stabiliser des interfaces^[53]. Pourtant celles-ci ont l'avantage de permettre un très bon contrôle de leur taille et de chimie de surface. Elles sont également moins denses et moins abrasives, ce qui est intéressant pour des applications d'élaboration de matériaux. Là encore, la charge des particules s'est révélée être un paramètre clé pour la stabilisation des interfaces^[55,110]. Nous n'avons cependant pas trouvé d'étude précisant le rôle de l'angle de contact des particules de latex.

Dans ce premier chapitre, nous étudions la stabilisation de mousses par des mélanges de particules de latex anioniques et de tensioactif cationique. Nous montrons que, pour ce système, en raison de la nature intrinsèquement hydrophobe des latex, la charge peut être modifiée indépendamment de l'angle de contact. Cela nous permet de montrer que ces deux paramètres ne sont pas suffisants pour contrôler la stabilisation de mousses par les particules. C'est davantage l'état d'agrégation et l'énergie de cisaillement appliquée pour le moussage qui importent. Il semble en effet que, avec une énergie suffisante, les agrégats peuvent être divisés et réassemblés autour des bulles, formant un réseau percolé qui rigidifie les interfaces et gélifie la phase interstitielle.

2.1 Méthodes expérimentales

2.1.1 Particules et tensioactifs utilisés

Nous avons utilisé des particules de latex commerciales, de taille et de charge contrôlées, et garanties sans tensioactifs. Elles sont fournies par Interfacial Dynamics Corporation (IDC), du groupe Invitrogen®, en dispersion dans l'eau à 8,2% massique. Il s'agit de particules de poly(styrène) monodisperses de 0,10 μm de diamètre (Figure 2-1), stabilisées par la présence de groupes sulfate en surface qui leur confère une charge électrostatique négative. La densité de charge reportée est 1,3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

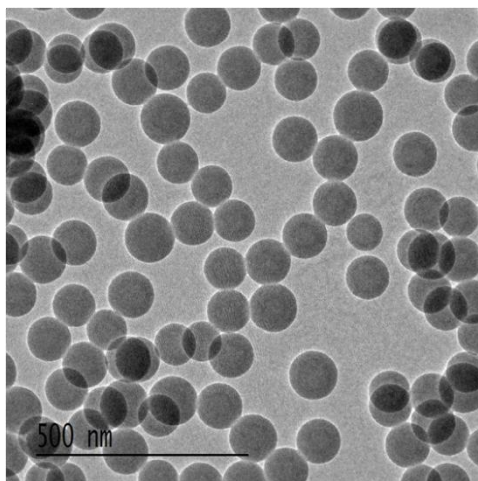


Figure 2-1 : Photographie, sous microscope électronique à transmission, des particules de latex poly-styrene)sulfate utilisées dans cette étude.

Les tensioactifs cationiques, une série de bromure de C_n -triméthyl ammonium (C_n TAB) fournis par Aldrich avec une pureté supérieure à 98%, sont utilisés sans purification supplémentaire. La Figure 2-2 montre pour exemple la structure du C_{16} TAB.

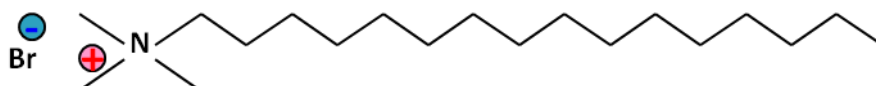


Figure 2-2 : formule développée du bromure d'hexadecyltriméthylammonium, ou C_{16} TAB

Les espèces utilisées, ainsi que leur concentration micellaire critique (CMC), sont reportées dans le Tableau 1 :

Nom	Nom abrégé	CMC (mmol/L)
Hexyltrimethyl ammonium bromide	C_6 TAB (ou hTAB)	500
Dodecyltrimethyl ammonium bromide	C_{12} TAB (ou DTAB)	15
Tetradecyltrimethyl ammonium bromide	C_{14} TAB (ou TTAB)	4,5
Hexadecyltrimethyl ammonium bromide	C_{16} TAB (ou HTAB)	1

Tableau 1 : les différents tensioactifs cationiques utilisés dans l'étude, avec leur Concentration Micellaire Critique (CMC)

2.1.2 Mélanges particules-tensioactifs

2.1.2.1 Préparation

Toutes les solutions aqueuses sont préparées dans l'eau Millipore-Q, à température ambiante. On porte une attention particulière à préparer les mélanges particules-tensioactifs toujours avec le même protocole de mélange.

Les mélanges utilisés pour les mousses ont un volume total de 6mL, une concentration en particules constante de 2,5% en masse, et une concentration en tensioactif C_s variable. Ils sont obtenus en mélangeant dans un pilulier 3mL de suspension de particule à 5,0% et 3mL de solution de tensioactif de concentration $2C_s$. Le tensioactif est ajouté goutte à goutte et sous agitation modérée (agitateur magnétique), afin d'éviter que les particules ne rencontrent des concentrations localement élevées en tensioactif.

Dans certains mélanges, les particules s'agrègent fortement. Tous les mélanges sont donc placés dans une cuve à ultrasons pendant 30min pour disperser les agrégats les plus faibles et homogénéiser le mélange. Puis on laisse alors les mélanges s'équilibrer, sous agitation modérée, pendant 24h.

Les agrégats subsistants après ces étapes de préparation peuvent être observés sous microscope (Olympus BX51WI).

2.1.2.2 Potentiel zêta

La charge des particules (ou des agrégats) est évaluée par le potentiel zêta ζ . Celui-ci est calculé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique U_E , effectuée sur un Malvern Zetasizer Nano Series ZS90, et en utilisant l'équation de Henry^[111] :

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa d) \quad 2-1$$

où ϵ est la constante diélectrique de la solution (78,5 si le dispersant est l'eau), η la viscosité du milieu (0,8872 Pa.s pour l'eau à 25°C) et $f(\kappa d)$ est la fonction de Henry, fonction du produit κd de l'inverse de la longueur de Debye κ par le diamètre des particules d . Il existe deux modèles qui fournissent une approximation de ce dernier facteur :

- le modèle de Smoluchowski^[112], valable pour $\kappa d \gg 1$, soit des particules de grande taille ($> 0,2\mu\text{m}$) et à force ionique élevée ($> 10^3 \text{ M}$). Alors $f(\kappa d) \sim 1,5$.
- le modèle de Hückel^[113], valable pour $\kappa d \ll 1$, soit des petites particules et à faible force ionique, dans lequel $f(\kappa d) \sim 1$.

Il existe d'autres modèles plus précis et plus adaptés aux particules de latex poly(styrene) chargées^[114], mais nécessitant de connaître précisément le système (concentration en sel, charge de surface). Dans cette étude, on s'intéresse surtout à la charge relative des particules (positive ou négative) et le préfacteur $f(\kappa d)$ importe peu. Les particules faisant 100nm de diamètre et étant en général en milieu peu salin, nous avons configuré l'appareil en modèle de Hückel.

Comme l'appareil utilise la diffusion de la lumière, il faut utiliser des échantillons très dilués en particules pour éviter la diffusion multiple. On prépare donc des échantillons de concentration en particules 0,01%, en diluant 250 fois dans l'eau Millipore-Q les mélanges décrits en 2.1.2.1.

On peut se demander si une telle dilution ne provoque pas la désorption du tensioactif sur les particules. Cependant, pour chacun des trois tensioactifs C_{12} , C_{14} , et C_{16} TAB, on observe bien une inversion de charge des particules lorsque la concentration en tensioactif augmente (voir en 2.2.1), tandis que pour le C_6 TAB – plus court et donc moins hydrophobe – l'inversion de charge n'est jamais atteinte (non reporté). Il semble donc que pour le C_{12} , C_{14} , et C_{16} TAB, les interactions hydrophobes suffisamment fortes empêchent la désorption du tensioactif.

2.1.2.3 Adsorption du tensioactif sur les particules

La quantité de tensioactif adsorbée sur les particules est évaluée à partir de la quantité de tensioactif libre en solution à l'équilibre, mesurée de la manière suivante.

Pour chaque échantillon préparé selon la méthode en 2.1.2.1, on prélève 2mL, que l'on centrifuge 60min à 45000 tr/min (Ultracentrifugeuse Beckman Coulter OptimaMAX, sous vide, à 25°C). On prélève alors 1,2mL du surnageant que l'on centrifuge à nouveau 60min à 45000 tr/min. Puis on prélève 1mL du nouveau surnageant que l'on place dans un pilulier propre. Ce surnageant est alors dilué 10 fois à l'eau Millipore-Q pour en augmenter le volume avant d'être analysé. Un analyseur Total Organic Carbon (TOC- V_{CSH} Shimadzu) mesure alors le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon), qui correspond à la quantité totale de carbone provenant d'espèces organiques présentes dans l'échantillon. Cette valeur est ensuite convertie en concentration de tensioactif libre présente originellement dans le surnageant.

La concentration de surface Γ des particules en tensioactif est ensuite calculé par :

$$\Gamma = \frac{C_{s0} - C_{sTOC}}{C_p S_p} \quad 2-2$$

où C_{s0} est la concentration initiale de tensioactif de l'échantillon, C_{sTOC} la concentration de tensioactif libre dans le surnageant mesurée au TOC, C_p la concentration en particules et S_p est la surface d'une particule de latex.

2.1.3 Observation des films minces

On utilise un montage de balance de film mince (Thin Film Balance, ou TFB : voir au 1.1.3.2) pour évaluer la stabilité des films minces uniques réalisés avec les mélanges particules/tensioactifs, et observer si les particules s'adsorbent aux interfaces. Comme les mélanges contiennent parfois des agrégats qui pourraient boucher une cellule faite d'un

poreux, on utilise préférentiellement une cellule de Scheludko^[115] pour former le film horizontal.

La cellule est placée sous un microscope optique (Olympus BX51WI) et éclairée en lumière blanche. On observe en réflexion les teintes de Newton qui renseignent sur l'épaisseur du film. Les images sont enregistrées par une caméra vidéo adaptée au microscope.

2.1.4 Préparation et caractérisation des mousses

2.1.4.1 Moussage

Deux types de moussages sont testés sur les mélanges. Pour chacune des méthodes les échantillons font 6mL et sont contenus dans un pilulier 20mL.

Le moussage manuel consiste à agiter vigoureusement à la main les piluliers scellés pendant 30s. L'autre méthode de moussage utilise un mixeur rotor-stator Ultra-turrax (IKA T25 Digital) à vitesse maximale de 24 000 tr/min, pendant 30s.

Après moussage, les échantillons sont stockés dans leur pilulier scellé, et laissés à température ambiante. On observe la stabilité des mousses ainsi formées pendant 15 jours.

2.1.4.2 Observation des bulles

Pour les mélanges donnant des mousses stables pendant au moins 24h, les bulles sont observées sous microscope optique (Olympus BX51WI) en réflexion, en déposant précautionneusement une petite quantité de mousse sur une lame de verre.

2.1.5 Mesure de l'angle de contact à l'équilibre des particules

Pour mesurer l'angle de contact des particules de latex à l'interface eau-air, on prépare des couches de particules sur lame de verre de la manière suivante. Pour chaque mélange, on prélève 1mL que l'on laisse sécher à l'air jusqu'à ce que la majorité de l'eau soit évaporée. On récupère alors une poudre humide, dont on dépose une couche sur une lame de verre propre, en recourant à une spatule pour obtenir une couche homogène. Cette couche est ensuite séchée à l'étuve pendant 24h à 40°C.

On effectue ensuite la mesure de l'angle de contact en déposant à la surface de la couche, grâce à une micropipette, une goutte d'eau Millipore-Q de 5µL. On photographie alors le profil latéral de la goutte, et on détermine l'angle de contact via le logiciel de traitement d'image ImageJ.

Pour les mélanges possédant du tensioactif en excès, les particules subissent deux cycles de centrifugation-redispersion avant de préparer les couches, afin de laver le tensioactif libre.

Cette méthode d'étalement peut générer une certaine rugosité microscopique sur les couches de particules. Or la rugosité a tendance à augmenter l'angle de contact dans le cas de couches hydrophobes, et le diminuer dans le cas de couches hydrophiles^[116,117]. On peut préparer des couches moins rugueuses par spincoating (3000tr/min, 45s), sur une lame de verre préalablement passée au plasma. Cependant cela ne convient pas pour des suspensions d'agrégats, qui s'étalent de manière très inhomogène. On a néanmoins pu vérifier que – par exemple pour une suspension de particules sans tensioactif bien dispersées – l'angle de contact mesuré sur une couche spincoatée reste très proche de la valeur mesurée sur une couche étalée (110° au lieu de 120° respectivement). Il reste en tous les cas supérieur à 90°, confirmant le caractère hydrophobe des particules.

2.2 Mousses de mélanges de particules de latex/tensioactifs

2.2.1 Interactions en volume

2.2.1.1 Charge et état d'agrégation des particules

L'adsorption du tensioactif sur les particules est mise en évidence par les mesures de potentiel zêta, qui rationalisent également l'état d'agrégation, et les mesures de TOC.

La Figure 2-3 montre l'évolution du potentiel zêta des particules mélangées à différentes concentrations de tensioactifs, pour trois tensioactifs de longueur de chaîne différente : C₁₂TAB, C₁₄TAB et C₁₆TAB.

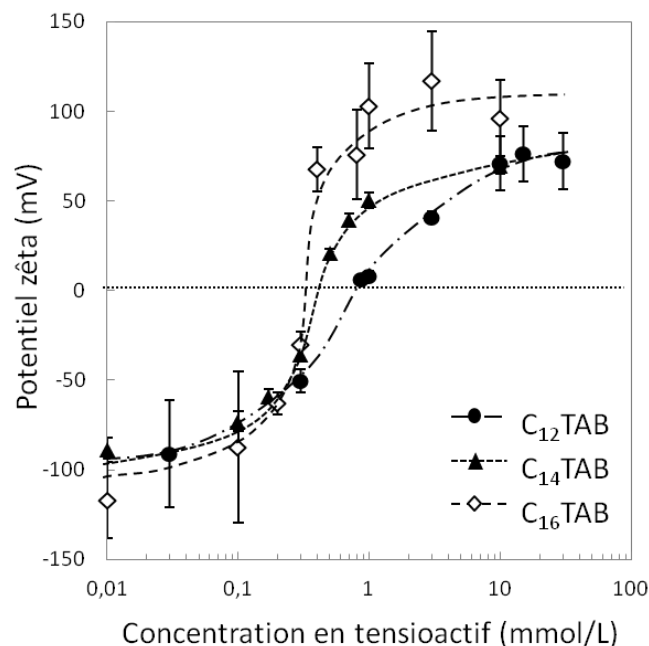


Figure 2-3 : évolution du potentiel zêta des particules en fonction de la concentration initiale en tensioactif pour suspensions en latex à 2,5% en masse. Les barres d'erreur quantifient la largeur des distributions de charges. Les lignes pointillées sont des guides pour la lecture.

On remarque que pour chacun des tensioactifs, le potentiel zêta évolue d'une valeur négative (autour de -100mV) à faible concentration en tensioactif, à une valeur positive (+70 à +100mV) lorsque la concentration du tensioactif est élevée. Cette observation est conforme aux résultats obtenus avec des particules de poly(styrene) stabilisées par des groupes carboxylates par Connor^[118]. Le tensioactif cationique se lie d'abord aux particules par interactions électrostatique avec les charges négatives à leur surface, masquant peu à peu la charge négative globale portée par les particules. Celle-ci s'approche de zéro autour d'une concentration de 0,3-0,5mM. Au-delà, le tensioactif peut continuer de s'adsorber par interaction hydrophobe, soit directement avec la surface des particules de poly(styrene) qui est hydrophobe, soit avec la queue des tensioactifs déjà adsorbés, venant charger la particule de plus en plus positivement (Figure 2-4). Il est également connu que le tensioactif peut s'adsorber en hémi-micelles, permettant de monter à des valeurs élevées de charge positive^[119,120].

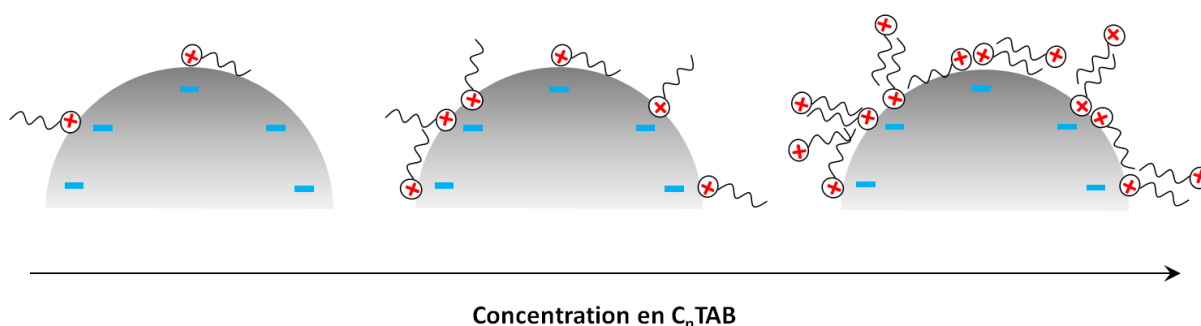


Figure 2-4 : représentation schématique de l'adsorption du tensioactif cationique sur les particules de latex en fonction de la concentration en tensioactif ajouté. A faible concentration en tensioactif, celui-ci se lie d'abord aux particules par interactions électrostatique de leur tête cationique avec les charges négatives à la surface. Puis quand on augmente la concentration en tensioactif ajouté, celui-ci peut continuer de se lier par interactions hydrophobes de la chaîne carbonée avec celle des tensioactifs déjà adsorbés, ou directement sur la surface des latex.

Dans la zone de concentration allant de 0,3mM à 2mM au moins, la charge absolue des particules s'affaiblit et on observe une forte floculation. Sur la Figure 2-5, les agrégats sont visibles à l'œil nu, collés sur les parois des piluliers. Une observation au microscope optique (Figure 2-6) permet d'établir que leur taille est de l'ordre de 10 à 100 μ m.

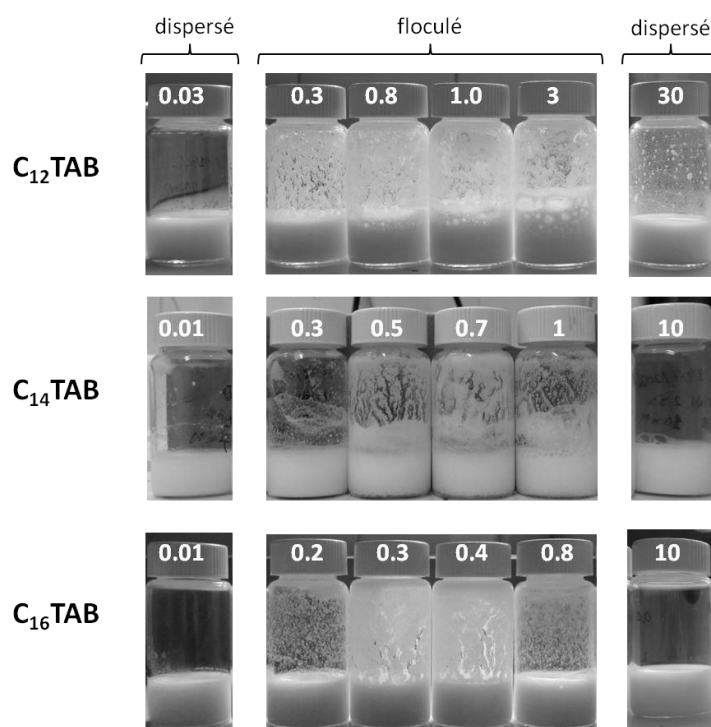


Figure 2-5 : photographie des mélanges particules de latex poly(styrene)-sulfate anioniques à 2,5% en masse avec différents tensioactifs cationiques, le $C_{12}TAB$, le $C_{14}TAB$, et le $C_{16}TAB$ à différentes concentrations (indiquées sur les bouchons en mM). Pour chacun des tensioactifs, on observe un domaine de concentration restreint où les particules floculent. Les agrégats sont visibles collés sur les parois après agitation des flacons. A très basse et très haute concentration en tensioactif, les particules de latex sont bien dispersées.

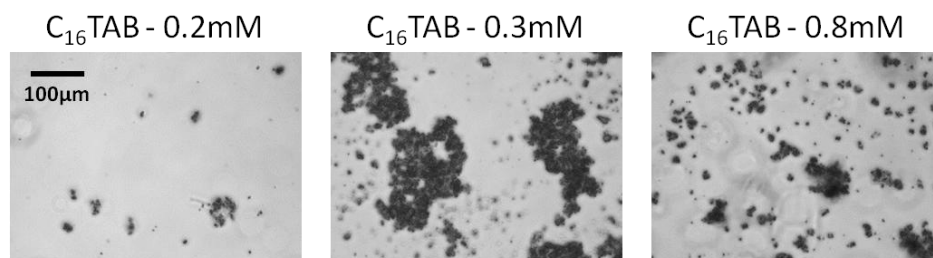


Figure 2-6 : exemple de photographie des agrégats, vus au microscope optique, pour des mélanges de particules de latex poly(styrene)-sulfate anioniques à 2,5% en masse et de $C_{16}TAB$, à différentes concentrations en $C_{16}TAB$. L'échelle est la même pour les trois photographies.

On peut par ailleurs noter que l'agrégation concerne également des particules encore chargées, tant positivement que négativement. Ceci peut-être imputé aux fortes interactions de van der Waals, ou encore à une répartition inhomogène des charges sur les particules dans ce domaine, créant des patches de charge opposée^[121].

En deçà et au-delà de ce domaine, les particules sont bien dispersées (Figure 2-7).

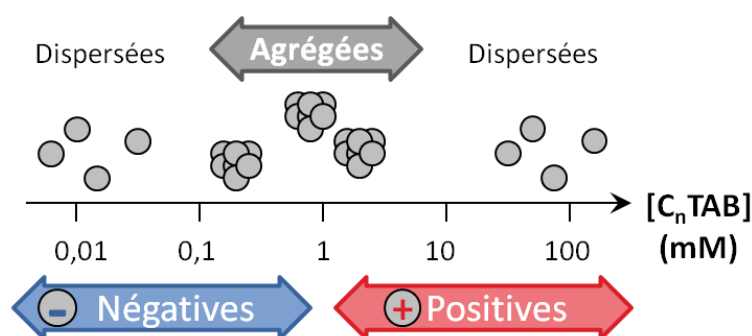


Figure 2-7 : représentation schématique du domaine d'agrégation des particules. Celui-ci est centré sur la zone où les particules sont neutres mais concerne également des particules (ou agrégats) chargés négativement et positivement.

La Figure 2-8 montre les mesures réalisées à l'analyseur TOC, qui permet de mesurer la quantité de tensioactif libre dans les mélanges, et donc de remonter à la quantité de tensioactif adsorbé sur les particules, pour le $C_{12}\text{TAB}$ et le $C_{16}\text{TAB}$. On reporte ici la concentration de surface Γ des particules en tensioactif en fonction de la concentration de tensioactif initialement introduite. La ligne pointillée permet de matérialiser la concentration de surface théorique si la totalité du tensioactif s'adsorbe.

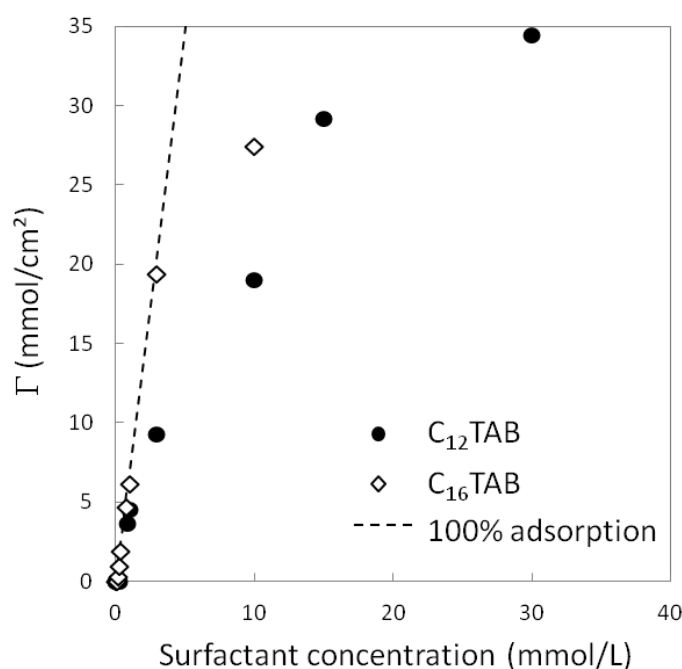


Figure 2-8 : quantité de tensioactif adsorbée sur les particules en fonction de la concentration initiale en tensioactif pour des suspensions en latex à 2,5% en masse dans l'eau. La ligne pointillée indique la limite théorique où 100% du tensioactif ajouté s'est adsorbé sur les particules.

On observe que jusqu'à 1mM pour le $C_{12}\text{TAB}$, et 3mM pour le $C_{16}\text{TAB}$, la totalité du tensioactif s'adsorbe sur les particules et il n'y a pas de tensioactif libre en solution. Au-delà, de ces concentrations, du tensioactif s'accumule libre en solution. Ces résultats sont également similaires à ceux obtenus par Connor^[118].

2.2.1.2 Angle de contact des particules

La Figure 2-9 montre la mesure de l'angle de contact des particules, en fonction de la concentration en tensioactif dans le mélange, pour le $C_{16}TAB$, par dépôt d'une goutte d'eau sur une lame de verre couverte de particules.

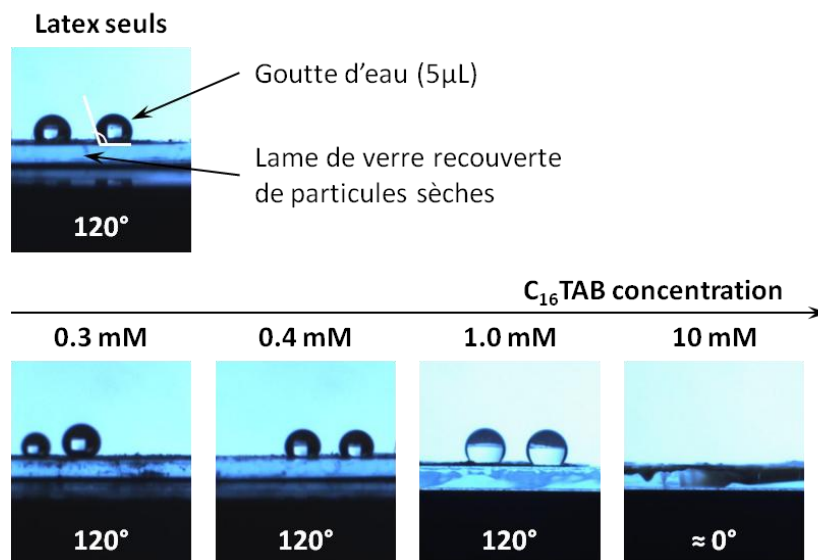


Figure 2-9 : détermination de l'angle de contact des particules de latex pour différentes concentrations en $C_{16}TAB$

On constate que les particules de latex sont intrinsèquement hydrophobes : les latex purs exhibent un angle de contact proche de 120° . Et, pour des concentrations en $C_{16}TAB$ allant jusqu'à 1mM, les particules conservent un angle de contact également proche de 120° . Il se peut que ces valeurs soient surestimées du fait de la rugosité des couches déposées, plus grande que la rugosité des particules. L'angle de contact peut donc éventuellement être plus proche de 110° ou 100° , mais ne peut pas être inférieur à 90° . Les particules sont donc hydrophobes quelque soit la quantité de tensioactif qu'elles portent, et donc quelque soit la charge que celui-ci leur confère, jusqu'à une concentration de 1mM. On rappelle également qu'elles sont floculées entre 0,3 et 1mM.

En revanche, au dessus de 10mM en tensioactif, l'angle de contact est proche de 0° et la goutte d'eau pénètre dans la couche de particules. On rappelle que pour ce mélange, le tensioactif libre a été retiré avant de déposer les particules (voir paragraphe 2.1.5). Les particules portant une grande quantité de tensioactif sont donc très hydrophiles. On rappelle qu'elles sont également bien dispersées.

Il est surprenant que les particules des échantillons à 1mM et 10mM, ayant un potentiel zêta très proche (vers +100mV) présentent une telle différence d'angle de contact. Cependant, le potentiel zêta, mesuré au *plan de glissement* au delà de la couche de Stern condensée sur les particules, dépend non seulement de la force ionique mais aussi de la position du plan de glissement. Celui-ci, qui dépend de l'hydrophobie des particules, peut donc ne pas être le même pour tous les échantillons, ce qui peut expliquer ce résultat. Bien que le potentiel zêta des deux échantillons soit proche, il est probable que la densité de

charge positive sur les particules à 10mM soit bien supérieure, d'autant que le C₁₆TAB peut se lier en multicouches comme évoqué Figure 2-4.

En conclusion, on constate qu'à l'instar des mélanges particules inorganiques/tensioactifs, une inversion de la charge des particules se produit au fur et à mesure que du tensioactif s'adsorbe à leur surface. En revanche, contrairement à ce qui a été observé pour les particules inorganiques, comme les particules de latex sont intrinsèquement hydrophobes, on peut faire varier la charge dès de faibles quantités de tensioactifs, sans variation significative de l'angle de contact. On a donc un système où la charge et l'angle de contact sont découplés.

2.2.2 Comportement aux interfaces

2.2.2.1 Dans les films

La Figure 2-10 montre des films minces générés en balance de film avec les mélanges latex/tensioactifs pour le C₁₂TAB et le C₁₆TAB.

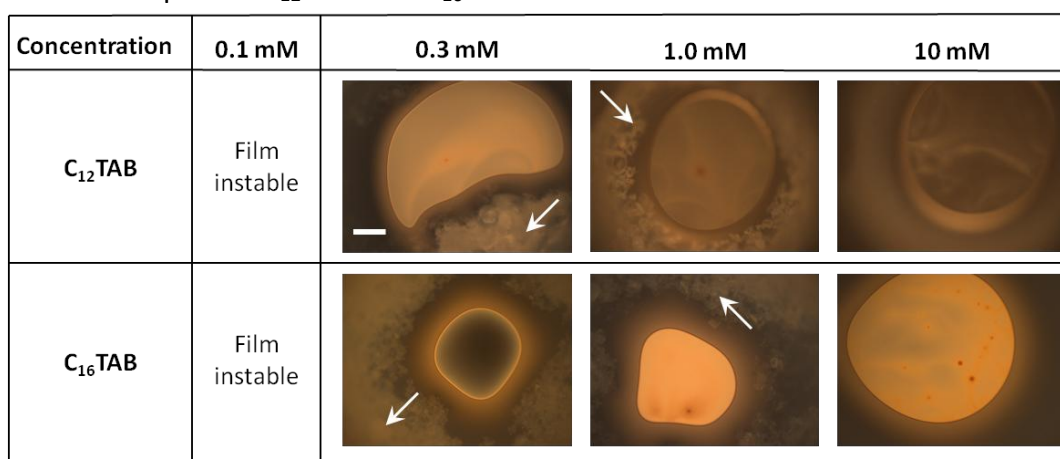


Figure 2-10 : photographies de films minces réalisés en balance de film avec des mélanges particules(2.5%)/tensioactifs, en fonction de la concentration en tensioactifs. La barre d'échelle représentant 100µm est identique pour toutes les photos. Les flèches indiquent des agrégats, qui sont expulsés des films vers le ménisque. La teinte de Newton grise des films centraux indique une épaisseur de quelques 10nm.

Contrairement à l'étude de Velikov *et al.*, où l'on pouvait observer le piégeage des particules de latex dans les films stabilisés par des C_nTAB^[122], nos particules ne sont jamais piégées dans les films, quelque soit le tensioactif et sa concentration. Pour des concentrations inférieures à 0,3mM, les films sont très instables. Pour des concentrations entre 0,3 et 1mM où les particules forment de gros agrégats, on observe le drainage rapide des films qui expulse les agrégats vers le ménisque, et la teinte de Newton du film tend vers le gris. Pour une concentration en tensioactif de 10mM, il n'y a pas d'agrégats mais le drainage amincit le film jusqu'à la même teinte de Newton grise.

Cette teinte grise correspond à un film noir commun, d'une épaisseur de l'ordre de quelques 10nm, bien inférieure à la taille des particules, de diamètre 100nm. La teinte de

Newton correspondant à une épaisseur proche de 100 nm, avec l'indice optique des latex, serait bleue, aisément identifiable. Cela signifie donc qu'il n'y a pas de particules dans les films. Ils sont seulement composés d'une mince couche d'eau entre deux interfaces, stabilisées par du tensioactif.

Dans nos mélanges, les particules ne stabilisent donc pas les films, quelque soit leur charge, leur angle de contact, et qu'elles soient agrégées ou non. Or nous allons montrer que ces mélanges peuvent néanmoins former des mousses très stables dans certaines conditions.

2.2.2.2 Dans les mousses, moussage par agitation manuelle

On essaye d'abord de préparer des mousses par simple agitation manuelle. On compare la capacité à mousser et la stabilité de nos mélanges particules/tensioactifs à des solutions de tensioactifs seuls de même concentration que dans les mélanges.

La Figure 2-11 montre qu'il est possible de mousser les solutions de tensioactifs seuls par agitation manuelle, à partir de 0,3mM pour le $C_{12}TAB$, et dès 0,1mM pour le $C_{16}TAB$. Ces mousses sont cependant peu stables (moins de 3h) et d'autant moins stables que la concentration de surfactant est faible.

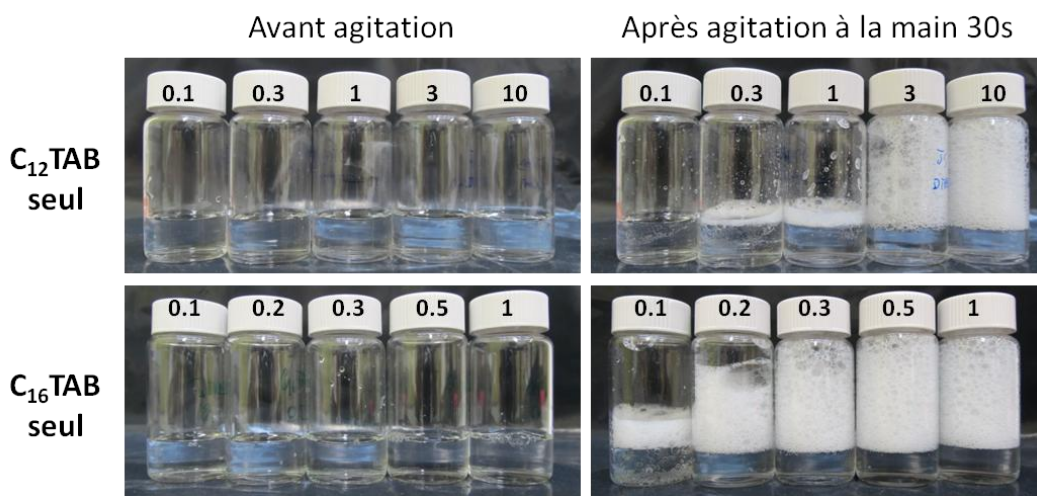


Figure 2-11 : aspect des flacons de solutions de tensioactifs seuls, pour différentes concentrations en tensioactifs (indiquées sur les bouchons en mmol/L), avant agitation, et après agitation manuelle. L'agitation manuelle suffit à faire mousser le tensioactif.

En revanche, la Figure 2-12 montre qu'aucune mousse ne peut être obtenue des mélanges particules/tensioactif par agitation manuelle, sauf à concentration élevée en tensioactif, où il y a du tensioactif libre : au dessus de 3mM pour le $C_{12}TAB$ et 10mM pour le $C_{16}TAB$ (voir Figure 2-8). De plus ces mousses montrent une faible stabilité, similaire aux mousses de tensioactifs seuls. Il semblerait donc que ces mousses ne soient stabilisées que par le tensioactif, dont la dynamique d'adsorption est rapide, et les particules de latex ne semblent jouer aucun rôle.

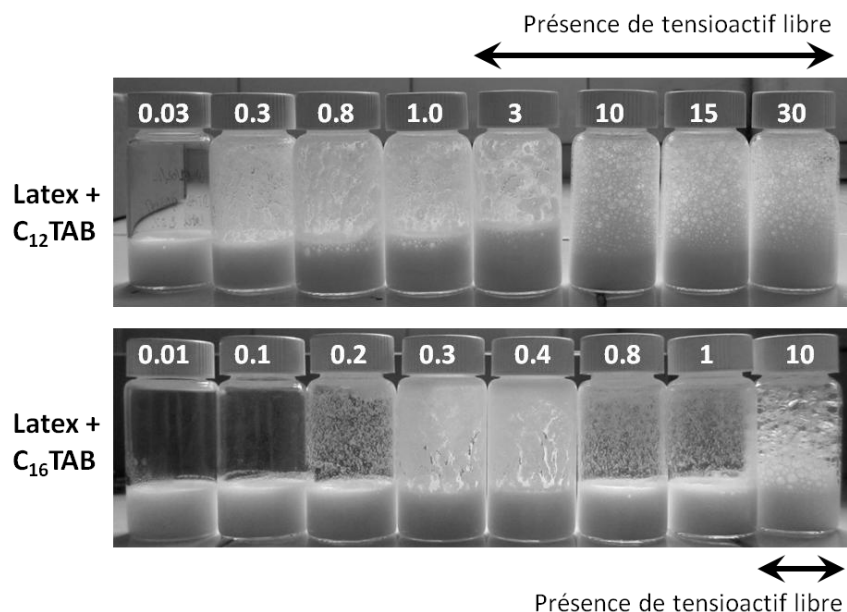


Figure 2-12 : aspect des flacons de mélanges particules(2.5%)/tensioactifs, pour différentes concentrations en tensioactifs (indiquées sur les bouchons en mmol/L), après agitation manuelle. Contrairement aux solutions de tensioactifs seuls de mêmes concentrations, les mélanges avec particules ne moussent pas sauf pour ceux contenant du tensioactif libre (d'après la Figure 2-8 : quantité de tensioactif adsorbée sur les particules en fonction de la concentration initiale en tensioactif pour des suspensions en latex à 2,5% en masse dans l'eau. La ligne pointillée indique la limite théorique où 100% du tensioactif ajouté s'est adsorbé sur les particules.) comme indiqués par les flèches.

2.2.2.3 Dans les mousses, moussage au mixeur

On réalise maintenant un moussage grâce à un mixeur rotor-stator, l'Ultra-turrax. La Figure 2-13 montre que cette fois-ci, les mélanges particules/tensioactifs forment des mousses (environ 5mL de mousse pour des échantillons de 6mL) qui ne se formaient pas en moussage manuel : de 0,1 à 3mM pour le $C_{12}TAB$, et de 0,1 à 1mM pour le $C_{16}TAB$. Ces mousses sont de plus ultra-stables puisqu'elles subsistent plus de 15 jours.

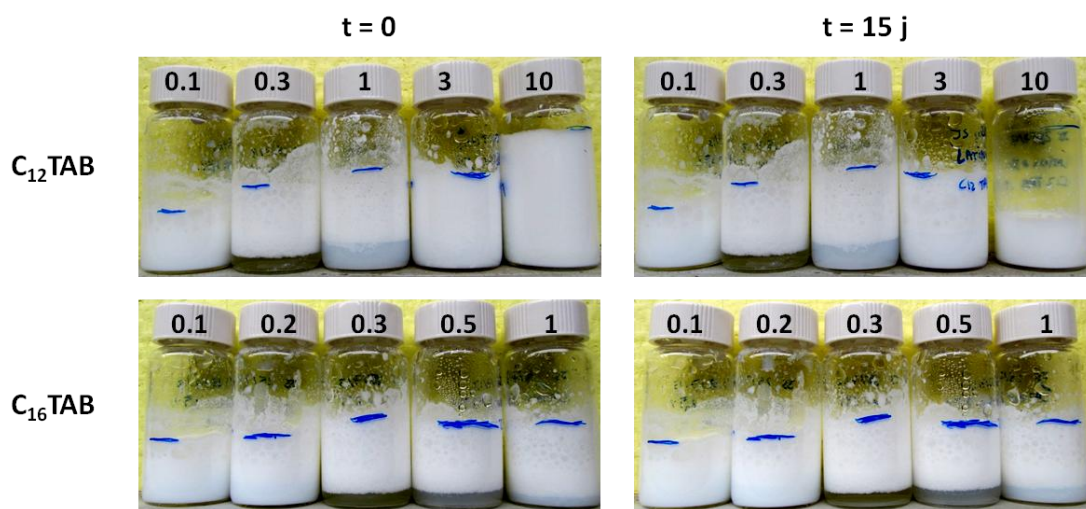


Figure 2-13 : photographie des flacons contenant des mousses réalisées au mixeur Ultra-turrax avec des mélanges particules (2.5%)/tensioactifs, juste après moussage (colonne de gauche) et 15j après moussage (colonne de droite) pour différentes concentrations en $C_{12}TAB$ (ligne du haut) et en $C_{16}TAB$ (ligne du bas) indiquées sur les bouchons en mmol/L. les lignes bleues indiquent approximativement le niveau de mousse initial.

En comparaison, des mousses réalisées au mixeur sur des solutions de tensioactifs seuls ne subsistent pas plus de 3h pour les plus stables, comme le montre la Figure 2-14.

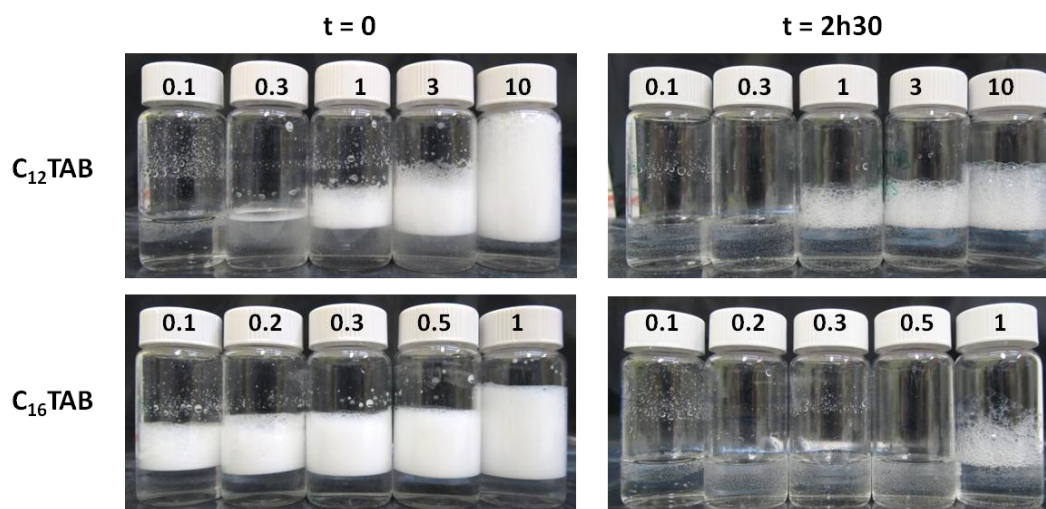


Figure 2-14 : photographie des flacons contenant des mousses réalisées au mixeur Ultra-turrax avec des solutions de tensioactifs seuls, juste après moussage (colonne de gauche) et 2h30 après moussage (colonne de droite) pour différentes concentrations en $C_{12}TAB$ (ligne du haut) et en $C_{16}TAB$ (ligne du bas) indiquées sur les bouchons en mmol/L.

On remarque donc que, dans le cas d'un moussage avec le mixeur, des mousses très stables peuvent être obtenues pour des échantillons où il y a pas, ou peu, de tensioactif libre. Les particules semblent donc cette fois jouer un rôle dans la stabilisation de la mousse. Il est de plus important de noter que les mélanges moussants sont des mélanges où les particules sont fortement agrégées, de charge négative comme positive.

Pour tenter de comprendre le rôle des particules dans la formation des mousses, on utilise un microscope optique pour observer la surface des bulles des mousses stables. La Figure 2-15 montre quelques photographies permettant de mettre en évidence :

- a) l'existence de craquelures d'une coquille à la surface des bulles
- b) des motifs de flambement de la surface
- c) et l'accumulation de particules dans les nœuds et les bords de Plateau

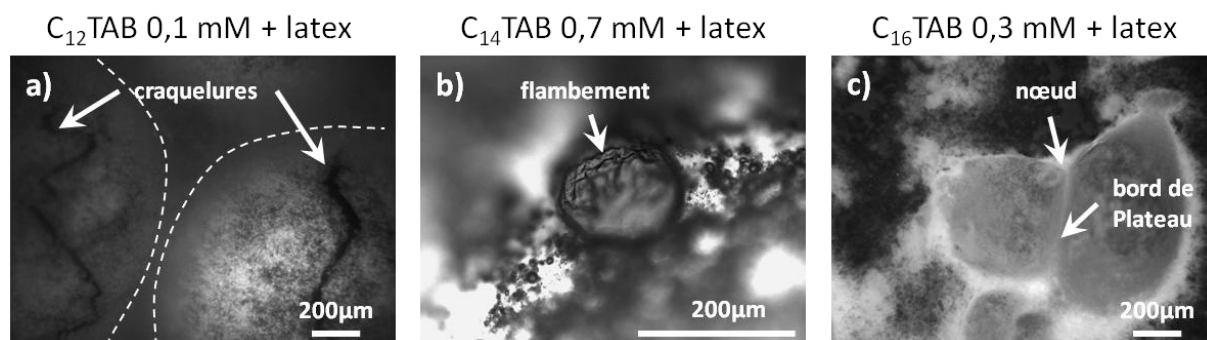


Figure 2-15 : photographies sous microscope optique de mousses de mélange de particules(2,5%)/tensioactif, avec a) 0,1mM en $C_{12}TAB$: les lignes pointillées représentent les bulles, les flèches indiquent des craquelures de la couche à leur surface, visiblement recouvertes de particules (aspect moucheté) b) 0,7mM en $C_{14}TAB$: la flèche indique des motifs de flambement de la couche à la surface d'une bulle, et c) 0,3mM en $C_{16}TAB$: on peut voir deux bulles, visiblement recouvertes de particules, connectées par un bord de Plateau et des nœuds où se sont également accumulées des particules (contraste blanc).

D'autres études ont illustré les craquelures^[123,124] et le flambement^[48,92,125] sur des interfaces stabilisées par des particules, qui sont caractéristiques d'un comportement solide, et témoignent donc de leur robustesse. L'accumulation d'agrégats dans les bords de Plateau et les nœuds a également été identifiée comme un mécanisme de stabilisation des mousses, en particulier vis-à-vis du drainage^[75].

2.2.3 Résumé et discussion

Résumons l'ensemble des observations précédentes (voir aussi Tableau 2). En présence d'une concentration croissante de tensioactif, les particules subissent une inversion de charge. Autour de cette inversion, elles flocculent fortement, formant des agrégats de l'ordre de 100µm, pouvant être chargés positivement ou négativement. Ces agrégats ne peuvent pas stabiliser d'interfaces si l'énergie de mixage apportée est trop faible, comme en témoignent l'absence de particules dans les films dans l'expérience de balance de film, ou encore l'impossibilité de former une mousse par simple agitation manuelle. En revanche, lorsqu'une énergie de cisaillement plus élevée est appliquée – avec le mixeur – les mélanges flocculés forment des mousses très stables (>15j), quelque soit la charge des agrégats. A concentration élevée en tensioactif, les mélanges montrent des propriétés de moussage similaires aux solutions de tensioactif : ils moussent, même à faible énergie de mixage, mais les mousses sont peu stables (<3h).

Concentration (mM)	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	1	10
Potentiel zêta (mV)	-100	-100	-60	-60	+60	+100	+100
Floculation	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non
Angle de contact (°)	100-120	100-120	100-120	100-120	100-120	100-120	0
Mousse (mixeur)	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Stabilité		15j	15j	15j	15j	15j	< 3h

Tableau 2 : Résumé des observations pour les mélanges particules (2,5%)/C₁₆TAB

A partir de ces observations, on peut alors préciser le rôle des paramètres de charge, angle de contact, état d'agrégation, et énergie de moussage dans la réalisation de mousses avec ce système.

Contrairement à ce que reportent de nombreuses études sur les particules aux interfaces, l'angle de contact et la charge des particules (ou des agrégats) ne semblent pas être des

paramètres clés pour ce système. Par exemple, des particules mélangées à 0,01mM et 0,1mM en C₁₆TAB ont un angle de contact et un potentiel zêta similaires, or seul le mélange à 0,1mM, floculé, forme une mousse stable. Par ailleurs les mélanges floculés moussent, que les agrégats soient chargés positivement ou négativement.

En revanche, il semble que l'état d'agrégation et l'énergie de mixage soient ici les paramètres clés. En effet, seuls les mélanges agrégés peuvent former des mousses stables, et ce à condition d'apporter une énergie de moussage élevée. Ces deux paramètres ont jusqu'alors été peu discutés. Certains auteurs suggèrent que les agrégats forment un réseau percolé, contigu à la couche adsorbée autour des bulles, prévenant leur coalescence et le mûrissement^[51,50]. Les observations au microscope d'épaisses couches d'agrégats autour des bulles semblent corroborer ce mécanisme.

Il est cependant nécessaire d'apporter une énergie de cisaillement élevée afin que les agrégats s'adsorbent aux interfaces, sans quoi ils sont seulement drainés vers les bords de Plateau. Stocco *et al.* ont observé que les particules de silice s'adsorbent mieux aux interfaces si elles sont préalablement passées aux ultrasons^[126]. Les auteurs ont supposé que la sonication permet aux particules de surmonter la barrière énergétique d'adsorption.

Cependant il est tout à fait possible qu'elle permette plutôt de casser les agrégats pour diminuer leur temps d'adsorption. En effet, comme le discutent Tcholakova *et al.*^[44], pour qu'une bulle soit stabilisée par des particules, il faut que celles-ci s'adsorbent suffisamment vite lors de la génération de la bulle, sans quoi la bulle disparaît. Il faut donc que le temps d'adsorption des particules soit très inférieur au temps de création d'interface.

Le temps typique d'adsorption à l'interface t_{Ads} pour une particule s'écrit^[44] :

$$t_{Ads} \sim \frac{\Gamma_M}{C_p(D\mathcal{E})^{1/3}} \quad 2-3$$

où C_p est la concentration massique en particules, D le diamètre des bulles, et \mathcal{E} le taux de dissipation d'énergie par unité de masse. Γ_M est la quantité de particules adsorbées à la surface d'une bulle pour une monocouche dense : $\Gamma_M = 4/3\rho_p\phi_p^M(d/2)$, avec ρ_p la masse volumique des particules, ϕ_p^M la fraction volumique de particules en surface pour une monocouche dense, et d le diamètre des particules.

t_{Ads} est donc proportionnel à la taille des particules d .

D'autre part, le temps typique de création d'interface t_{Cr} pour un moussage turbulent s'écrit :

$$t_{Cr} \sim \frac{D^{2/3}}{\mathcal{E}^{1/3}} \quad 2-4$$

Or si les deux temps dépendent via \mathcal{E} de l'énergie de cisaillement apportée, leur rapport t_A/t_{Cr} ne dépend plus que du rapport d/D de la taille des particules d sur le diamètre des bulles D . Sachant que $C_p = 25 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, en prenant $\rho_p = 1,05 \text{ g/cm}^3$ (la masse volumique du poly(styrene)), et $\phi_p^M \sim 0,91$ ^[44], on obtient :

$$\frac{t_{Ads}}{t_{Cr}} \sim 30 \frac{d}{D} \quad 2-5$$

Pour que les agrégats stabilisent les bulles, il faut $t_{Ads}/t_{Cr} \ll 1$. Or, pour des gros agrégats de l'ordre de $100\mu\text{m}$, et des bulles de l'ordre de 1mm , $t_{Ads}/t_{Cr} \sim 3$. Les agrégats n'ont pas le temps de s'adsorber. Cependant, en réduisant la taille des agrégats, par exemple à $1\mu\text{m}$, $t_A/t_{Cr} \sim 0,03$ et ils peuvent alors s'adsorber. C'est pourquoi nous proposons que le rôle de l'énergie de cisaillement est de casser les gros agrégats en de plus petits capables de s'adsorber plus facilement. Une fois aux interfaces, les agrégats peuvent se réassembler, grâce aux interactions capillaires et de van de Waals, et constituer un réseau percolé plus dense, protégeant les bulles de la coalescence et du mûrissement.

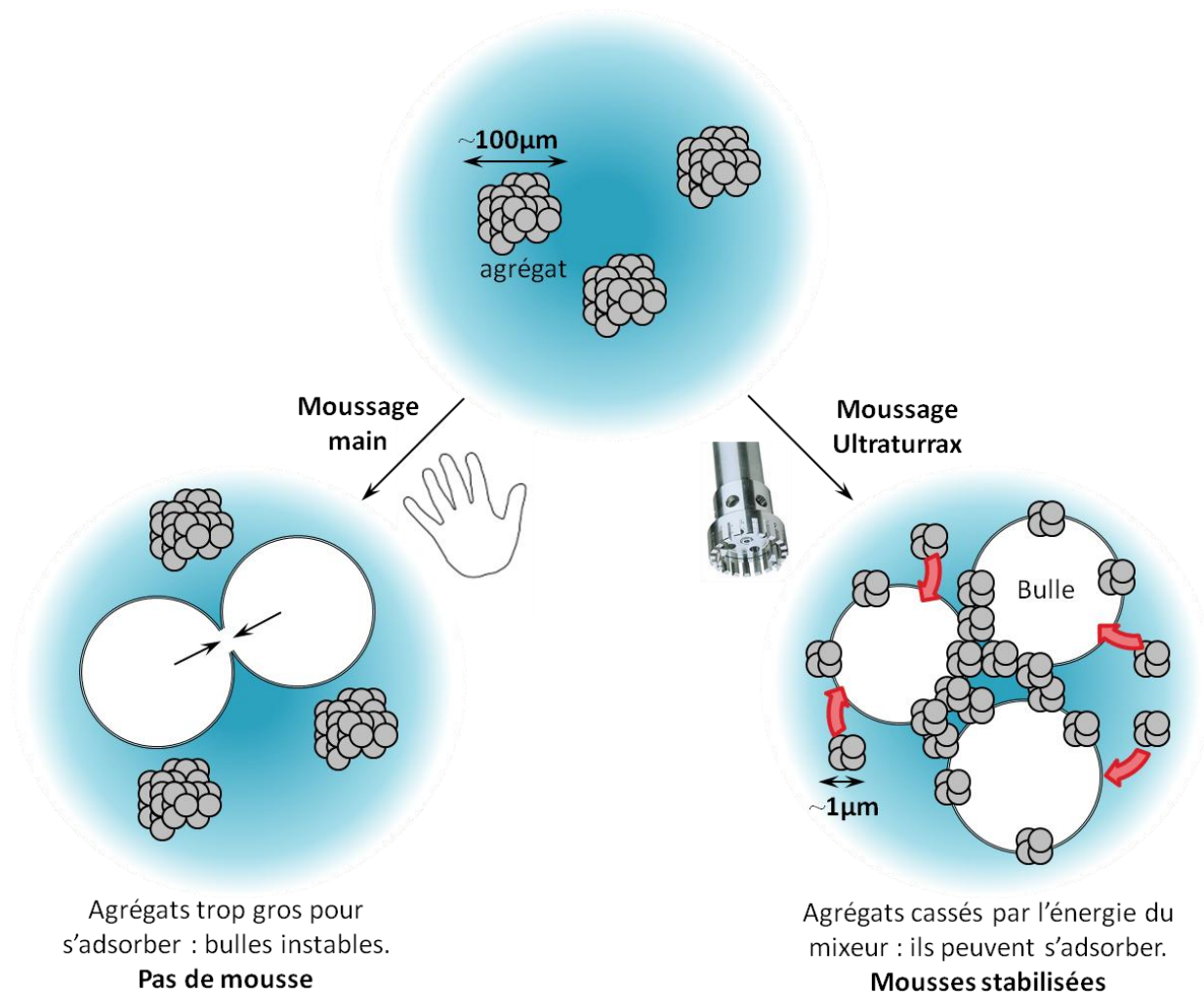


Figure 2-16 : représentation schématique des deux types de moussage sur les mélanges agrégés. Avec le moussage main, qui apporte peu d'énergie, les interfaces n'ont pas le temps d'être stabilisées par les agrégats, trop gros, et disparaissent rapidement. On ne forme pas de mousse. Avec l'Ultra-turrax, les agrégats sont cassés par l'énergie de cisaillement en plus petits agrégats qui ont le temps de s'adsorber et de stabiliser les interfaces. On forme une mousse stable. Une fois aux interfaces, les agrégats peuvent se réassembler et former un réseau percolé.

Nous avons imagé au microscope l'état des agrégats avant et après passage aux ultrasons, ou au mixeur Ultra-turrax. Cependant, aucune différence significative de taille n'a pu être

constatée. Il est néanmoins probable que les agrégats se reconstituent très rapidement une fois le cisaillement interrompu.

Enfin, concernant les mélanges à forte concentration en tensioactif où le moussage est aisé mais les mousses obtenues ne sont pas plus stables que des mousses de tensioactifs seuls, il semble que seul le tensioactif libre s'adsorbe aux interfaces. Les particules sont chargées positivement, d'angle de contact faible, et bien dispersées, ne peuvent s'adsorber.

2.3 Conclusion et perspectives : vers un moussage séquencé

2.3.1 Moussabilité des mélanges particules/tensioactifs

Dans notre étude, les mélanges particules de latex/tensioactifs de charge opposée permettent bien d'obtenir des mousses très stables. Néanmoins il faut pour cela appliquer une énergie de moussage élevée. De plus, le volume de mousse reste limité, notamment en raison de deux contraintes. D'une part, la quantité maximale d'interfaces que peut stabiliser le système est directement liée à la quantité de particules introduites ; si en outre les particules s'agrègent, cela réduit la capacité de couverture des interfaces. D'autre part, s'il on introduit de fortes concentrations en particules – en espérant stabiliser davantage d'interfaces et donc produire un plus grand volume de mousse – la viscosité de la suspension peut augmenter rapidement. Dans notre cas, où les particules s'agrègent, à forte concentration en particules les agrégats percolent et ont tendance à former un gel. Le moussage est donc encore plus difficile, et moins économique tant en termes de matière première que d'énergie.

2.3.2 Tentative de séquençage du moussage

Pour obtenir un grand volume de mousse et à faible énergie de moussage, nous avons donc imaginé la possibilité de réaliser un moussage en deux étapes, dit *moussage séquencé* :

- 1) Moussage d'un tensioactif cationique, permettant d'obtenir « facilement » un grand volume de mousse. On peut donc utiliser un mixeur de cisaillement plus faible que l'Ultra-turrax.
- 2) Ajout des particules de latex tout en continuant de mixer, dans le but de stabiliser les interfaces comme selon l'étude précédente (Figure 2-17).

La question est alors de savoir ce que deviennent les particules vis-à-vis de la mousse de tensioactif de charge opposée : peuvent-elles s'adsorber, ou bien s'agréger, à l'interface, attirées par le potentiel de charge opposé ?

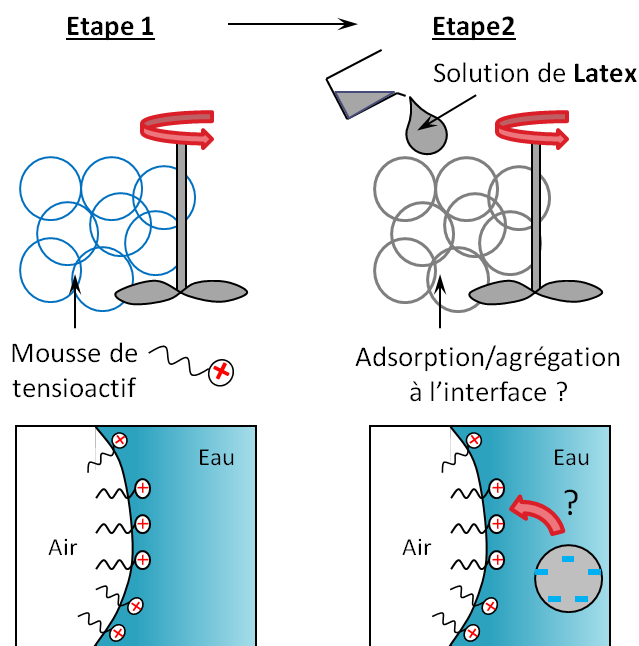


Figure 2-17 : schéma de principe du séquençage du moussage. En étape 1, on utilise une solution de tensioactif cationique capable de mousser facilement et en grand volume, et en étape 2 on ajoute les particules de latex en espérant qu'elles stabilisent les interfaces pré-existantes, par adsorption ou floculation à l'interface

Nous avons tenté de réaliser un tel moussage séquentiel, en utilisant donc un mixeur de cisaillement plus modéré que l'Ultra-turrax qui est un mixeur à disque tournant pour « mousse de lait » (Elekom® EK-719) (Figure 2-18 a). Avec un tel appareil, une solution de C_n TAB à concentration proche de la CMC mousse abondamment (Figure 2-18 b). On choisit par exemple le C_{14} TAB, qui mousse mieux que le C_{16} TAB et donne une mousse plus stable que le C_{12} TAB.

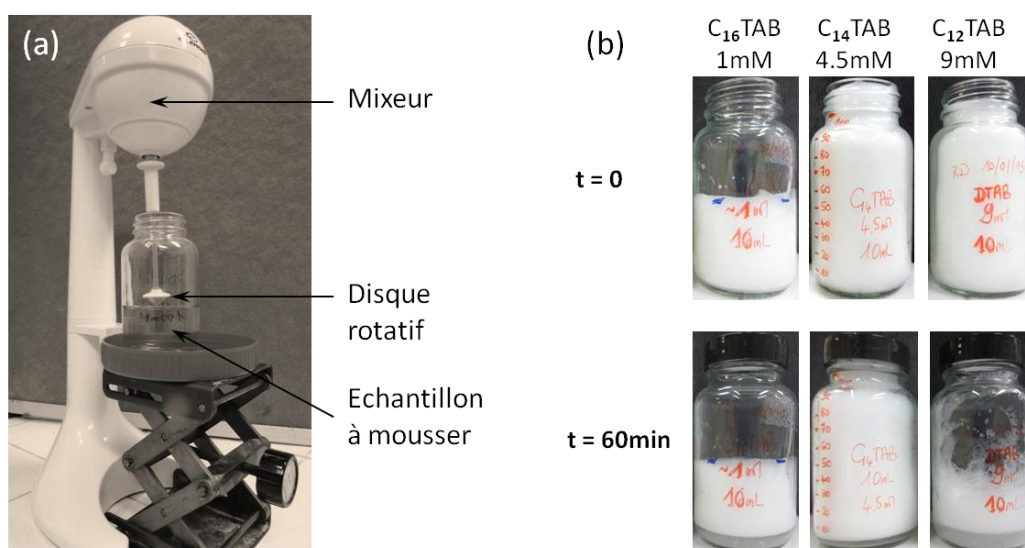


Figure 2-18 : (a) mixeur utilisé pour le moussage séquentiel, et (b) mousses réalisées avec un tel mixeur sur 10mL de solutions de C_{12} TAB, C_{14} TAB, et C_{16} TAB de concentration 1mM, 4,5mM et 9mM. La solution de C_{14} TAB donne un bon volume de mousse (>100mL) et une stabilité suffisante à l'échelle d'une expérience de séquençage.

On fait donc mousser en étape 1) une solution de 10mL de C_{14} TAB à 4,5mM pendant 1min30 : on obtient environ 100mL de mousse fine (bulles submillimétriques) et homogène. On ajoute ensuite, en étape 2), goutte à goutte sous mixage, 5mL de solution de latex à 7,5%, de sorte que les concentrations finales soient de 3mM en C_{14} TAB, et 2,5% en latex. Un tel mélange se situe dans le domaine d'agrégation des particules, et selon l'étude du paragraphe 2.2 peut donc former des mousses très stables.

Cependant, dès l'ajout des premiers millilitres de particules de latex, on constate un effondrement rapide et irréversible de la mousse. A titre de comparaison, l'ajout selon le même procédé de 5mL d'eau sur la même pré-mousse de C_{14} TAB n'induit aucune déstabilisation significative. A la fin du mixage, on retrouve une suspension de particules agrégées, qui avec un tel mixeur, ne forme pas de mousse.

D'autres essais de moussage séquencé ont également été réalisés en faisant varier la composition en tensioactif. Dans tous les cas, aucune mousse de stabilité remarquable n'a pu être formée.

- Si le mélange se situe dans le domaine d'agrégation, la mousse s'effondre lors de l'ajout des latex et la suspension d'agrégats obtenue ne mousse plus avec le mixeur « à mousse de lait ».
- Si le mélange se situe dans le domaine où il y a du tensioactif libre, une mousse subsiste mais de stabilité comparable à une mousse de tensioactif (tout au plus quelques heures), comme dans l'étude du paragraphe 2.2.

2.3.3 Discussion

En résumé, le séquençage du moussage avec ce système ne permet pas d'améliorer la moussabilité, ni même de former une mousse stable. Les particules anioniques ne stabilisent visiblement pas plus efficacement les interfaces lorsque celles-ci sont peuplées de tensioactif cationique. Elles sont même dans ce cas précis anti-moussantes. De plus, le mixeur est cette fois-ci inefficace pour faire mousser la suspension d'agrégats, contrairement à l'Ultra-turrax.

On suggère que l'effet anti-moussant des particules sur la mousse de tensioactif soit une conséquence de deux effets : la dynamique rapide d'adsorption/désorption des tensioactifs aux interfaces, et les fortes interactions attractives entre tensioactif et particules. En effet, les tensioactifs sont perpétuellement en équilibre dynamique entre les interfaces et le volume. Aussi, dès l'arrivée des particules, le tensioactif présent en volume interagit rapidement avec elles. Cela finit donc par dépler les interfaces, qui se déstabilisent (Figure 2-19).

De plus, si des agrégats se forment, le cisaillement du mixeur semble cette fois-ci insuffisant à les briser, et les particules ne peuvent pas s'adsorber.

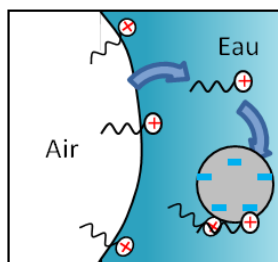


Figure 2-19 : représentation schématique de l'effet anti-moussant des particules de latex lorsqu'elles sont ajoutées sur la mousse de tensioactif cationique. Le tensioactif, dont la dynamique d'adsorption/désorption est rapide, est capté par les particules dans le volume et l'interface finit par être déplétée : elle se déstabilise.

L'idée du séquençage nous semble cependant intéressante si l'on imagine des espèces de dynamique d'adsorption/désorption moins rapide, comme par exemple des polymères. On peut alors supposer que les espèces ajoutées en étape 2) aient le temps de migrer vers l'interface.

Chapitre 3. Mousses de gel physique PVA/Borax

Introduction

Nous avons vu au Chapitre 1 qu'une stratégie possible pour stabiliser une mousse est d'augmenter la viscosité de la phase liquide pour ralentir l'écoulement lors du drainage. Certains auteurs ont ainsi observé un effet stabilisant de l'ajout de viscosifiants, comme le glycerol ou le xanthane^[35,39,78]. Cependant les viscosités résultantes restent limitées (inférieures à quelques 10mPa.s) et les temps de drainage également, de l'ordre de quelques heures.

Des viscosités beaucoup plus élevées peuvent être atteintes avec des solutions de mélanges de polymère hydrosoluble et de réticulant réversible de ce polymère. Un exemple typique est le mélange de poly(vinyl alcool), ou PVA, et de Borax. Souvent appelé improprement « gel » de PVA/Borax, il s'agit en réalité d'un fluide viscoélastique – visqueux aux temps longs – dans lequel le Borax réticule transitoirement les chaînes de PVA entre elles, créant un réseau de très grande taille et augmentant ainsi fortement la viscosité du fluide. Cependant, l'augmentation de la viscosité rend le moussage direct de plus en plus difficile. Une solution est alors de procéder en deux étapes, en ne viscosifiant le système qu'une fois la mousse générée.

Dans ce chapitre nous étudions le moussage de mélanges PVA/Borax et la stabilité des mousses ainsi générées. Nous présentons dans une première partie une rapide revue bibliographique des propriétés physico-chimiques et rhéologiques de ces mélanges. Puis nous montrons comment il est possible de générer une mousse de ce fluide par procédé séquentiel, et étudions la stabilité des mousses obtenues, en particulier vis-à-vis du drainage. Enfin, nous nous intéressons plus particulièrement au procédé de moussage et au comportement des mousses vis-à-vis du mixage.

3.1 Système poly(vinyl alcool) – Borax

3.1.1 Propriétés physico-chimiques

3.1.1.1 Poly(vinyl alcool) (PVA)

L'alcool polyvinylique (APV), ou poly(vinyl alcool) (PVA, ou encore PVOH) est un polymère issu de l'hydrolyse totale ou partielle du poly(vinyl acétate) par saponification (ou hydrolyse alcaline). On obtient en réalité un copolymère statistique, le poly(vinyl alcool-co-vinyl acétate), dont la formule est donnée Figure 3-1 :

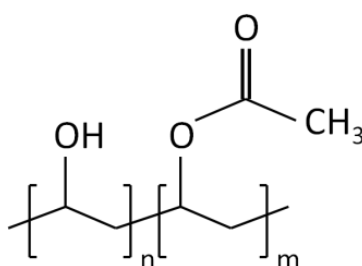


Figure 3-1 : Formule chimique du poly(vinyl alcool-co-vinyl acétate), ou PVA partiellement hydrolysé.

Le taux d'hydrolyse molaire représente la proportion (généralement exprimée en mol%) d'unités vinyl alcool par rapport au nombre total d'unités :

$$\text{hyd} = \frac{n}{n + m} 100 \quad 3-1$$

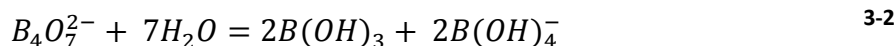
Le PVA est soluble dans l'eau à température ambiante, pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 72%. Il n'est cependant pas en bon solvant. En effet, ce polymère neutre ne se solubilise dans l'eau grâce à l'établissement de liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles et l'eau. Cette affinité pour l'eau diminue donc quand la température augmente, et d'autant plus vite que le taux d'hydrolyse est loin de 100%. Cependant, la dissolution se réalise tout de même bien mieux à chaud, surtout pour les PVA 100% hydrolysés pour lesquels le degré de cristallinité est supérieur.

A température ambiante et dans l'eau, le coefficient ν de gonflement reliant le rayon de giration et la masse molaire du PVA est proche de $\nu = 1/2$ ^[127]. On pourra donc considérer en première approximation que le PVA est en solvant Théta dans l'eau à température ambiante.

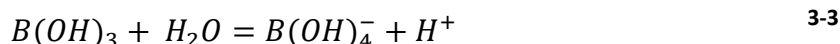
Par la suite, on caractérisera les PVA commerciaux utilisés par leur masse molaire moyenne en poids (M_w) et leur taux d'hydrolyse (exemple : hyd=88%). La plupart des PVA commerciaux sont atactiques.

3.1.1.2 Borax

Le Borax est le nom commun donné à l'espèce minérale tétraborate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ou plus simplement borate de sodium. Il s'agit d'un sel qui, dissout dans l'eau, libère de l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, et l'anion borate ou tétrahydroxyde de bore, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, selon l'équation:



L'acide borique et l'anion borate peuvent ensuite polymériser en complexes polyborates (triborate, pentaborate)^[128]. Cependant, à concentration totale en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} < 0,025\text{M}$, les espèces monomériques sont dominantes, et réparties selon l'équilibre acido-basique simple :



de constante d'équilibre $K^\circ = 8,5 \cdot 10^{-4}$ donc $\text{p}K_a \sim 9$ (25°C)^[129].

Quelques propriétés physiques du Borax sont données dans le Tableau 3 suivant :

Masse molaire	Solubilité à 20°C	Masse volumique
381,37g/mol	51g/L	1,7 g/cm ³

Tableau 3 : quelques propriétés physiques du tétraborate de sodium décahydraté, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

3.1.1.3 Complexation du PVA par le Borax

Il est très connu que l'anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ a la propriété de former des complexes avec les 1,2 ou 1,3 di-ols, comme par exemple le PVA. Il se comporte ainsi comme un réticulant de ces polyols. On peut donc dans certaines conditions obtenir un fluide viscoélastique, dont les propriétés rhéologiques seront développées dans la suite.

La structure et le mécanisme de formation d'un complexe entre un anion borate et deux chaînes de PVA ont été décrits en 1949 par Deuel et Neukom^[130], et confirmés depuis par RMN du Bore ^{11}B . Elle se fait en deux étapes d'additions des PVA sur l'anion borate, comme schématisé Figure 3-2 :

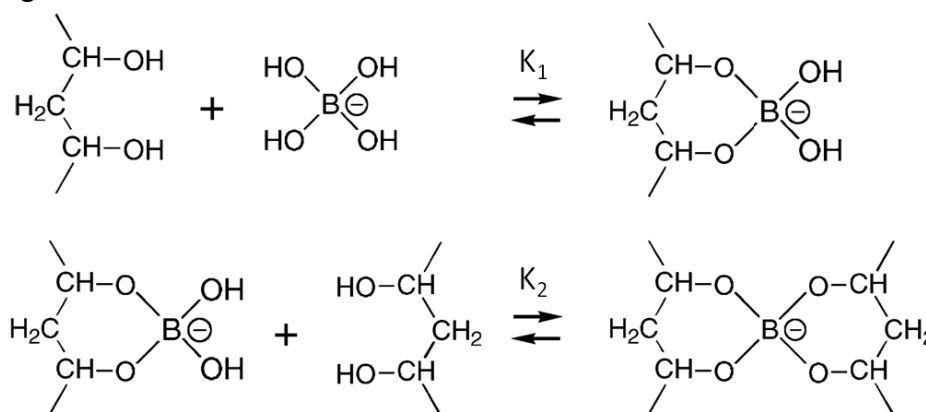


Figure 3-2 : Schéma de la réaction de réticulation de deux chaînes de poly(vinyl alcool) par l'anion borate en deux étapes d'addition, de constantes de complexation K_1 et K_2

Dans la littérature, on retrouve régulièrement cette représentation de la structure du complexe réticulant en ester de Bore, mettant en jeu des liaisons covalentes, mais réversibles. On peut parler de complexe *covalent-réversible*. D'autres auteurs, s'appuyant sur les données thermodynamiques et de dépendance en pH, préfèrent une structure impliquant des liaisons hydrogènes^[131], comme schématisé Figure 3-3.

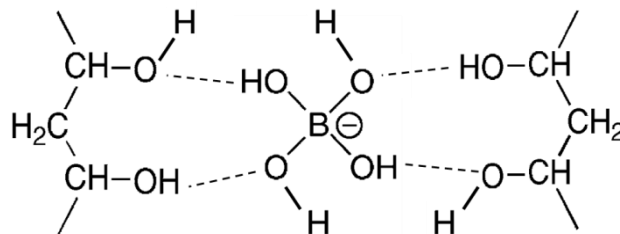


Figure 3-3 : schéma du complexe PVA/Borax impliquant des liaisons hydrogène

On peut suivre la formation de ces complexes par pH-métrie^[132] ou par RMN du Bore ^{11}B .^[128,133] Ces mesures peuvent permettre par exemple de remonter aux valeurs des constantes de complexation K_1 et K_2 . La valeur de la constante K_2 est cependant plus difficile à mesurer en raison de la difficulté à détecter le mono-complexe issu de la première complexation, et de sa sensibilité à la composition (type de PVA, pH...). Par ailleurs, ces mesures renseignent qu'en réalité, seules les méso-diades (paires diols dont les carbones asymétriques sont de configuration (R,S)) peuvent se complexer^[128]. Ainsi, pour un PVA, atactique, seul 50% des paires diols pourront se complexer.

La complexation du PVA par le Borax est thermo-réversible. La réaction est exothermique, avec une enthalpie de formation du di-complexe de $\Delta H_2 \sim -20$ à -35 kJ/mol^[134,133,135,136]. Elle est donc spontanée à température ambiante, et la densité de réticulation dans un gel de PVA/Borax décroît lorsque la température augmente.

La complexation est également hautement sensible au pH, l'anion borate étant impliqué dans un équilibre acido-basique^[129].

3.1.1.4 Transition sol-gel et démixtion dans les mélanges PVA/borax

Le mélange PVA/Borax ne peut former un gel qu'au-delà d'une certaine concentration en PVA et au-delà d'une certaine concentration en Borax.

Pour une concentration donnée en Borax et en l'absence d'autre sel, la transition sol-gel a lieu pour une concentration en PVA C_{gel} proche de C^* , la concentration critique de recouvrement^[136-138]. La concentration critique en Borax nécessaire à la transition sol-gel dépend quant à elle de la masse molaire de PVA et de la température : elle diminue avec la masse molaire et augmente avec la température.

Pezron et al.^[137] établissent que la gélification a lieu lorsque chaque chaîne a au moins un point de réticulation, ce qui donne :

$$[B^-]_{gel} \sim M^{-1} C^{\frac{-1}{3\nu-1}} e^{\frac{\Delta H_2}{RT}} \quad 3-4$$

où M est la masse molaire du polymère, C sa concentration, ν le coefficient de gonflement reliant le rayon de giration et la masse molaire ($\nu = 3/5$ en bon solvant, $\nu = 1/2$ en solvant Théta), et ΔH_2 l'enthalpie de formation d'un dicomplexe (qui est négative).

En solution saline, on observe l'apparition d'une zone de démixtion aux fortes concentrations en Borax. Ce phénomène a été étudié par plusieurs équipes.

Keita et al. ont constaté qu'à force ionique (0,25M) et concentration en polymère fixée, lorsqu'on augmente la concentration en Borax on passe d'une phase sol homogène à une phase gel démixté, caractérisée par l'apparition d'un gel dense (ou précipité) qui expulse progressivement le solvant. Kurokawa et al.^[138] ont quant à eux observé sur leurs mélanges en présence d'un tampon de soude (0,167M) une transition sol / gel démixté / gel homogène, lorsque la concentration en Borax augmente. Cela montre qu'à très forte concentration en ions borate (accessible grâce au milieu très basique) on peut retrouver un système gel homogène.

Cette zone de démixtion s'explique par le fait que la complexation du PVA par le Borax a finalement deux effets antagonistes : la réticulation du PVA tend à condenser le système, tandis que l'accumulation d'ions $B(OH)_4^-$ sur les chaînes leur confère un caractère polyélectrolyte qui tend à gonfler le gel tout en limitant d'autres complexations du fait des répulsions électrostatiques. Or en présence de sel, les répulsions électrostatiques sont écrantées, d'avantage de complexes peuvent se former, et le système peut condenser jusqu'à expulsion du solvant et démixtion. Si une très forte quantité d'anions borate se complexent, l'effet polyélectrolyte redevient dominant et le système repasse à l'état de gel gonflé.

Leibler *et al.* ont discuté et modélisé ces effets vis-à-vis de la dimension d'une chaîne individuelle de PVA qui dépend alors d'un équilibre entre l'énergie élastique, l'effet de volume exclus, et la répulsion électrostatique^[139]. En utilisant ce modèle, Kurokawa *et al.* ont pu déterminer les frontières théoriques du domaine de démixtion, et obtiennent un bon accord avec leurs résultats expérimentaux^[138]. Pezron *et al.*, puis Keita *et al.*, proposent quant à eux une modélisation en loi d'échelle en postulant que le système démixte pour égaliser le nombre de points de réticulation avec le nombre de points de contact interchaîne d'équilibre^[136,137]. Ils en déduisent que la concentration critique en Borax où s'opère la démixtion varie comme :

$$[B^-]_{dem} \sim e^{\frac{\Delta H_2}{RT}} \quad 3-5$$

On constate alors que cette concentration ne semble dépendre que de la température : elle diminue lorsqu'on augmente la température.

3.1.2 Propriétés rhéologiques du gel PVA/Borax

3.1.2.1 Rhéologie oscillatoire en régime linéaire et petites déformations :

En deçà de la transition sol-gel (voir 3.1.1.4), les mélanges PVA/Borax se comportent comme un fluide visqueux sur une large gamme de fréquence. Le module visqueux $G''(\omega)$ varie comme ω^1 et le module élastique $G'(\omega)$ est nul.

Au-delà de la transition sol-gel, le comportement typique du système est celui d'un fluide viscoélastique avec une distribution étroite de temps de relaxation, proche d'un profil maxwellien^[140,141] (Figure 3-4) :

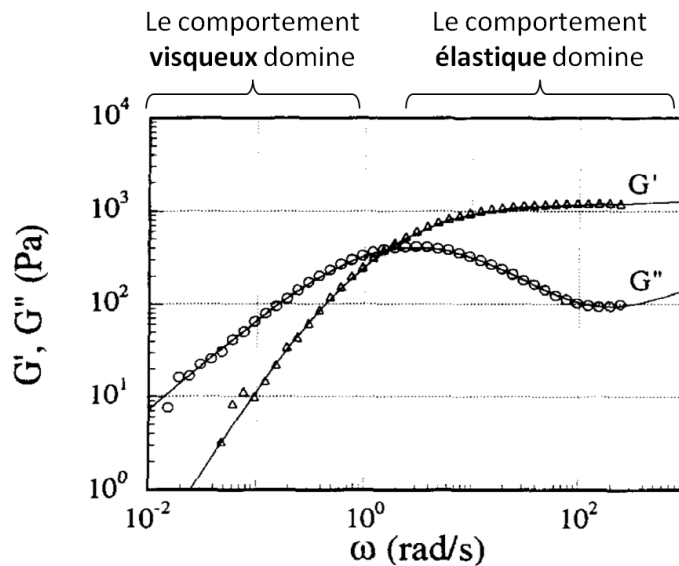


Figure 3-4 : Mesure typique de l'évolution du module élastique G' (o) et du module visqueux G'' (Δ) en fonction de la fréquence angulaire d'oscillation ω pour un mélange de PVA/Borax. Les lignes continues sont une modélisation par un fluide de Maxwell à distribution de temps de relaxation restreinte, autour de 0,5s. Extrait de^[141]

- A basse fréquence, $G'' \gg G'$. Le comportement visqueux prédomine, et $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$
- A haute fréquence, $G' \gg G''$. Le comportement élastique prédomine, et G' atteint un plateau et G'' décroît.
- On peut définir un temps caractéristique de relaxation τ_c au croisement des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, pour une fréquence ω_c correspondant à un temps caractéristique

$$\tau_c = \frac{2\pi}{\omega_c} \quad 3-6$$

Ce temps est lié à la nature des points de réticulation entre le PVA et le Borax. Il varie peu avec la composition en PVA et Borax^[141], mais dépend de la masse molaire du PVA^[142]. Il dépend également de la température : ω_c augmente (donc τ_c diminue) quand la

température augmente, et l'amplitude de G' et G'' diminuent^[140,141,143]. Cela est dû au caractère exothermique de la complexation entre PVA et Borax, qui est donc moins favorable à haute température. A 25°C, la valeur de ω_c se situe entre 1 et 10 s⁻¹.

3.1.2.2 Rhéologie en écoulement (régime non linéaire) :

Lorsque les concentrations en PVA et en borax sont toutes les deux faibles, on est en phase sol, le mélange adopte alors un comportement newtonien : la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Maerker *et al.* observent par exemple pour PVA($M_w=125000$ -hyd=88%) à 1% et Borax à 0.1% une viscosité indépendante du taux de cisaillement jusqu'à au moins 10³ s⁻¹ [128].

Pour des mélanges plus concentrés, le système PVA/Borax est connu pour montrer des comportements rhéoépaississants^[128,135,140,144]. L'écoulement peut alors devenir instable du fait d'une divergence de la viscosité, rendant toute mesure rhéologique impossible.

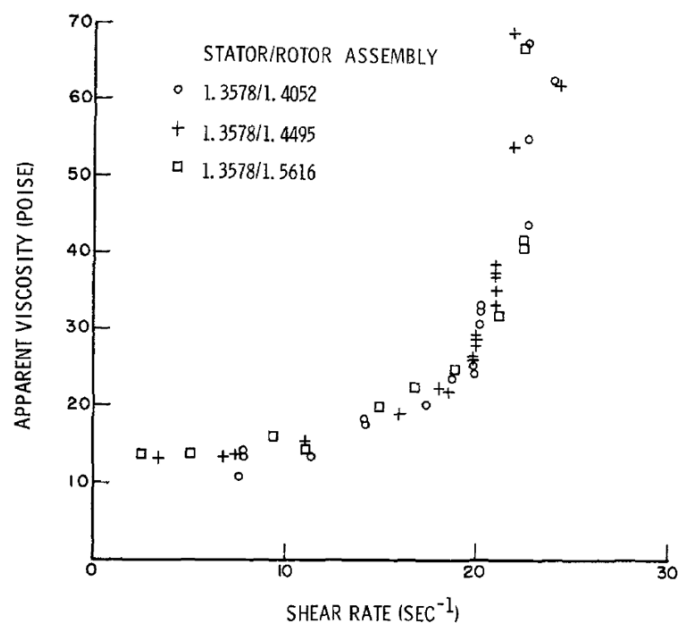


Figure 3-5 : Mise en évidence du comportement rhéo-épaississant d'un mélange PVA/Borax : la viscosité diverge au-delà d'un certain taux de cisaillement. Extrait de [144].

Le comportement rhéoépaississant est attribué à l'augmentation du nombre (ou du temps de vie) des points de réticulation intermoléculaires induite par le cisaillement. En effet, au repos une partie des points de réticulation sont intramoléculaires. Pendant le cisaillement les liens se rompent et se reforment continuellement, tandis que l'écoulement donne aux chaînes de PVA une configuration étirée et orientée plus favorable à la formation de liens intermoléculaires. Il y a donc conversion de liens intra en liens intermoléculaires^[135,144,145].

Selon Maerker *et al.*, le rhéoépaississement apparaît alors lorsque le temps caractéristique de la déformation (inverse du taux de cisaillement : $1/\dot{\epsilon}_c$) devient inférieur

au temps de relaxation des liens dans les molécules. Alors le nombre de points de réticulation intermoléculaires augmente. La contrainte augmente alors jusqu'à ce qu'elle atteigne un seuil tel qu'on commence à rompre le matériau^[128].

Inoue et Osaki^[140] ont quant à eux constaté que le taux de cisaillement critique d'apparition du rhéoépaississement $\dot{\epsilon}_c$ coïncide avec la pulsation ω_c . Ils proposent alors une modélisation du rhéoépaississement à partir d'un réseau à points de réticulation temporaires, de temps de vie finis.^[146,147]

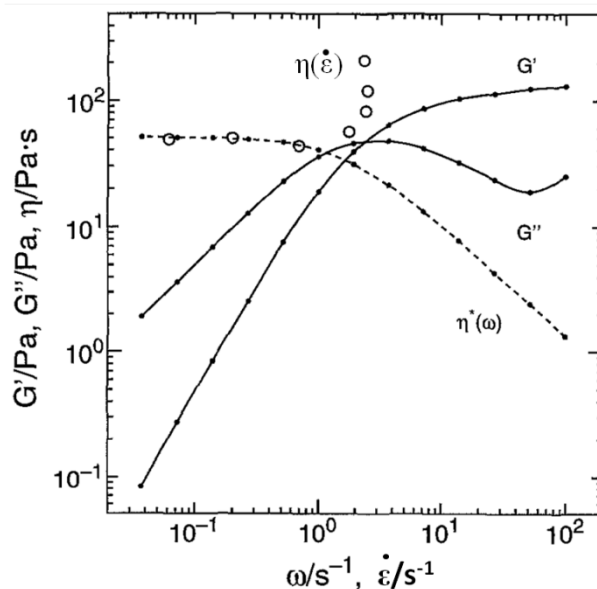


Figure 3-6 : Le taux de cisaillement critique à partir duquel la viscosité η augmente brutalement coïncide avec la fréquence angulaire caractéristique ω_c au croisement des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Extrait de ^[140].

Le comportement rhéologique au delà de ce seuil est souvent difficile à mesurer puisque l'écoulement devient instable. On peut s'attendre à une rhéofluidification à mesure qu'on rompt les complexes quand le taux de cisaillement augmente (cas de la rhéofluidification au-delà du cisaillement donnant le pic de viscosité chez Maerker et al.^[128]), mais en pratique des fractures du gel sont aussi observées^[144].

Nous n'avons pas trouvé d'étude établissant clairement le lien entre l'apparition de comportement rhéologique non linéaire et la transition sol-gel. Néanmoins ces études semblent donc montrer que :

- En mélange dilué en PVA et en Borax, on n'observe pas de rhéoépaississement : le comportement est newtonien ou rhéofluidifiant. Il est probable qu'en dessous d'une concentration critique en PVA, les liens PVA/Borax restent essentiellement intramoléculaires.
- Au-delà d'une certaine concentration critique en Borax et en PVA, le gel peut montrer un comportement rhéoépaississant dans une certaine gamme de cisaillement : le cisaillement induit la conversion préférentielle de point de réticulation intra en intermoléculaires.

Ces études ne permettent en revanche pas de déterminer clairement l'effet de la masse molaire ou du taux d'hydrolyse des PVA dans ces effets non newtoniens.

3.1.2.3 Rhéologie LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear)

L'expérience de Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS), consiste en un test de balayage en amplitude de déformation (normalement utilisée pour vérifier le régime visco-élastique linéaire avant un test de balayage en fréquence). On atteint un régime non linéaire, pour lequel G' et G'' ne sont plus définis, mais qui fournit des informations qualitatives sur les interactions présentes dans le système.

Hyun *et al.*^[148] ont utilisé la rhéologie LAOS pour mettre en évidence le comportement rhéoépaississant et la formation de complexes d'interactions fortes induits par les déformations grande amplitude dans le système PVA/Borax.

En effet, tandis que pour une solution de PVA, l'amplitude de G' et G'' est constante avec l'amplitude de la déformation, pour un mélange PVA/Borax, on observe une croissance de l'amplitude de G' et G'' passée une certaine déformation critique. Les auteurs qualifient ce comportement de *strain-hardening*. Ils soulignent qu'il est le signe d'interactions fortes dans le système, en comparaison à d'autres système comme le Xanthane qui sont le siège d'interactions plus faibles et ne montrent qu'un léger maximum de G'' .

3.1.2.4 Vieillissement du gel PVA/Borax

Maerker et Sinton^[128] ont observé que pour du PVA partiellement hydrolysés (par exemple 88%), on observe une lente mais importante relaxation des propriétés rhéologiques du gel. Par exemple, pour un gel de PVA à 2% ($M_w=125000\text{g/mol}$, $\text{hyd}=88\%$) et Borax 0,1%, en 21 jours la viscosité à cisaillement nul chute de deux ordres de grandeur (Figure 3-7). La rhéologie dynamique est également significativement modifiée, avec une forte diminution de l'amplitude de G' et G'' , ainsi qu'un décalage du temps caractéristique vers les temps courts.

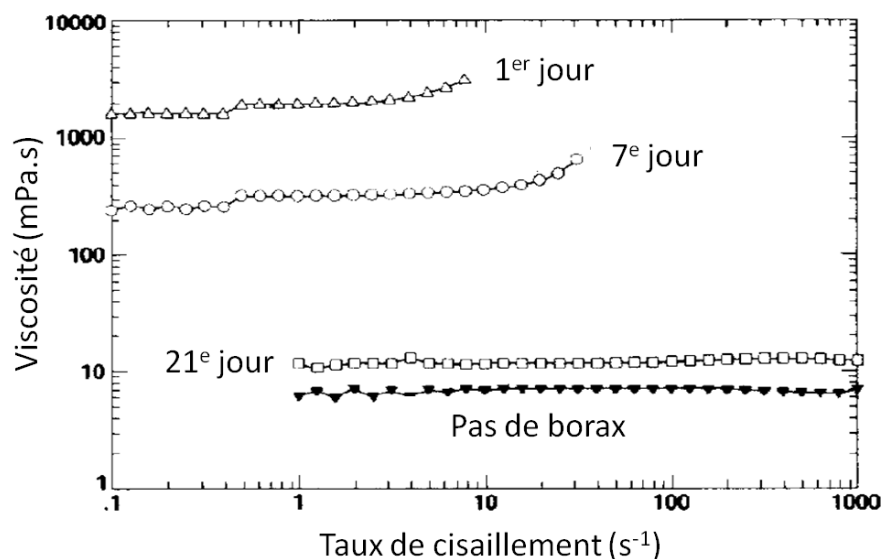


Figure 3-7 : Viscosité de volume en fonction du taux de cisaillement pour un mélange PVA ($M_w=125000\text{g/mol}$, $\text{hyd}=88\%$) 2% et Borax 0.1% à différents temps après mixage (points vides), et pour PVA ($M_w=125000\text{g/mol}$, $\text{hyd}=88\%$) 2% sans borax (points pleins). Données extraites de ^[128]

Ils expliquent qu'ils n'observent en revanche pas de telle relaxation pour des gels issus de PVA complètement hydrolysés, sans toutefois reporter de résultats.

Les auteurs attribuent cette modification de propriétés rhéologiques à une dégradation chimique de la structure du gel avec une diminution du nombre de points de réticulation. Ils s'appuient en effet sur le constat que pour des PVA partiellement hydrolysés, le pH du gel diminue significativement au bout de 21 jours, ce qui peut déplacer l'équilibre de complexation PVA/Borax vers moins de réticulation. Selon eux, cette acidification pourrait provenir de H^+ libérés par l'hydrolyse des groupements acétate des PVA partiellement hydrolysée, expliquant le fait que le pH est constant dans le temps pour des gels totalement hydrolysés.

Enfin, à plus forts ratios Borax/PVA, les propriétés rhéologiques sont plus stables, ce que les auteurs attribuent à un effet tampon de pH des fortes concentrations en Borax, prévenant l'acidification par l'hydrolyse du PVA.

Cependant, une hydrolyse acide nous semble peu probable en présence de Borax dont le pK_a est proche de 9. L'hydrolyse basique (saponification) est beaucoup plus vraisemblable, ce qui reviendrait à consommer des ions HO^- et donc également diminuer le pH. Une autre origine de l'acidité peut être la carbonatation des solutions, c'est-à-dire la dissolution du CO_2 de l'air dans l'eau, qui est lente et limitée mais favorisée dans les solutions basiques.

Pour prévenir ces effets de relaxation rhéologiques avec le vieillissement, on peut songer à tamponner en pH. Cependant la quantité de sel doit être surveillée de sorte à ne pas entrer dans le domaine de démixtion du gel (voir 3.1.1.4).

3.2 Méthodes expérimentales et caractérisations

3.2.1 Produits utilisés et préparation des solutions

Les PVA utilisés sont de faible masse molaire (M_w entre 21 et 53 kg/mol) et de taux d'hydrolyse partiel ($< 98\%$ molaire, préférentiellement 88%) afin qu'ils soient suffisamment amphiphiles pour la préparation des mousses.

Les solutions de PVA sont préparées par dissolution de la quantité désirée dans l'eau milliQ, en chauffant au bain-marie à $85^\circ C$ pendant au moins 2h, sous agitation forte. Les concentrations utilisées pour les mousses varient entre 2,5 et 15% en masse. Les solutions sont ensuite refroidies à $25^\circ C$ avant utilisation. Elles doivent ensuite être utilisées rapidement pour éviter les effets de vieillissement du PVA (recristallisation) et la contamination par les bactéries.

Les caractéristiques et fournisseurs des PVA utilisés sont résumés dans le Tableau 4. Les masses molaires moyenne en nombre et en poids (respectivement M_n et M_w) ont été mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC, ou encore chromatographie

d'exclusion stérique, appareil Viscotech GPCmax, solvant eau + NaNO_3 0.2M). L'indice de polymolécularité (IP) représente le rapport M_w/M_n .

Nom	Fournisseur	Taux d'hydrolyse (mol%)	M_w (g/mol, ± 500)	IP
Mowiol 4-88	Sigma-Aldrich	88	27 500	1,38
Mowiol 8-88	Sigma-Aldrich	88	51 000	1,76
Mowiol 10-98	Sigma-Aldrich	98	53 000	1,52
PVA PS-6000	Polyscience	80	21 000	1,40
PVA PS-25000	Polyscience	88	38 500	1,40

Tableau 4 : Caractéristiques des poly(vinyl alcool) utilisés. Le taux d'hydrolyse est celui indiqué par le fournisseur, la masse molaire en poids et l'indice de polymolécularité sont ceux re-mesurés par chromatographie sur gel perméable (GPC).

Les solutions de Borax sont préparées par dissolution dans l'eau milliQ de la quantité désirée de tétraborate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, fourni par Sigma-Aldrich. Les concentrations utilisées varient de 1 à 5% en masse. Les solutions sont ajoutées en quantité 10 fois plus petite que les solutions de PVA (20g dans 200g de PVA pour les mousses), les gels ont donc des concentrations finales d'environ 0,1 à 0,5% en Borax (0,5%~0,013M : on est hors du domaine d'existence des polyborates).

3.2.2 Caractérisation rhéologiques des mélanges PVA/Borax

Pour les mesures, on utilise un rhéomètre TA-ARG2, à contrainte imposée, muni d'une géométrie cône plan (diamètre 40mm, angle 2°, troncature 52 μm), à 20°C. On adapte également une trappe à solvant pour éviter l'assèchement des échantillons.

Les concentrations critiques de recouvrement C^* des PVA dans l'eau sont estimées en traçant l'évolution de la viscosité à cisaillement nul en fonction de la concentration en PVA, à 25°C. Le changement de pente donne une estimation de C^* ^[149] (Figure 3-8).

Pour les mesures sur les mélanges PVA/Borax, des échantillons de compositions identiques à celle des mousses réalisées sont préalablement préparés, en portant une attention particulière à ce qu'ils soient homogènes et ne contiennent pas de bulles. On ajoute notamment la solution de Borax goutte à goutte et sous agitation modérée. L'échantillon est ensuite laissé équilibrer au moins 2h sous agitation modérée avant mesure. La fin de l'ajout du borax marque l'instant $t=0$ pour l'étude des propriétés rhéologiques dans le temps. Les mélanges sont laissés à vieillir à température ambiante, et sous agitation modérée lorsque c'est possible.

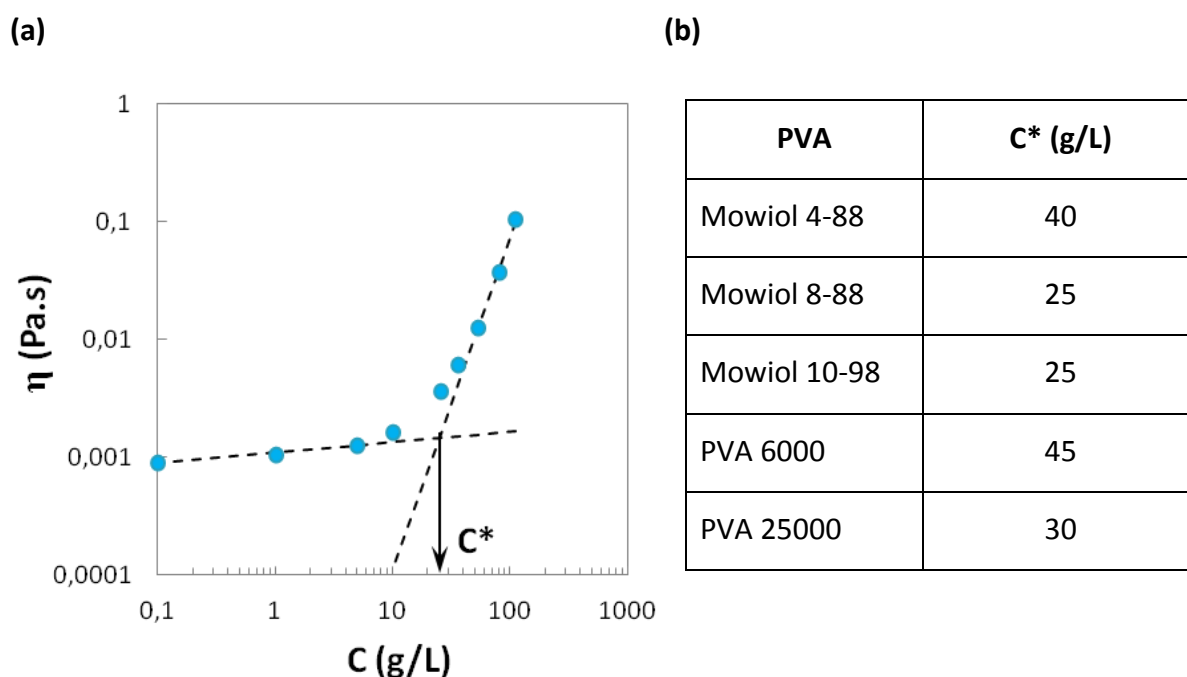


Figure 3-8 : A gauche, tracé de la viscosité à cisaillement nul en fonction de la concentration en polymère pour le Mowiol 8-88. Le changement de pente donne une estimation de C^* . A droite, valeurs de C^* mesurées pour les différents PVA utilisés dans l'étude.

En rhéologie oscillatoire, on effectue d'abord un balayage en contrainte σ à fréquence $f=1\text{Hz}$ pour situer le domaine linéaire en contrainte. On se place ensuite à une contrainte σ_1 située dans le domaine linéaire pour effectuer alors balayage en fréquence.

En rhéologie en écoulement, on réalise un balayage en contrainte σ en mesurant la viscosité à l'équilibre (mode « steady state »). Le logiciel d'analyse permet ensuite de retracer celle-ci en fonction du taux de cisaillement $\dot{\epsilon}$. Les mesures sont effectuées à différents temps de vieillissement du gel.

La Figure 3-9 illustre sur une série d'échantillons le comportement rhéologique type des mélanges PVA/Borax, cohérent avec ce qui a été décrit en 3.1.2.

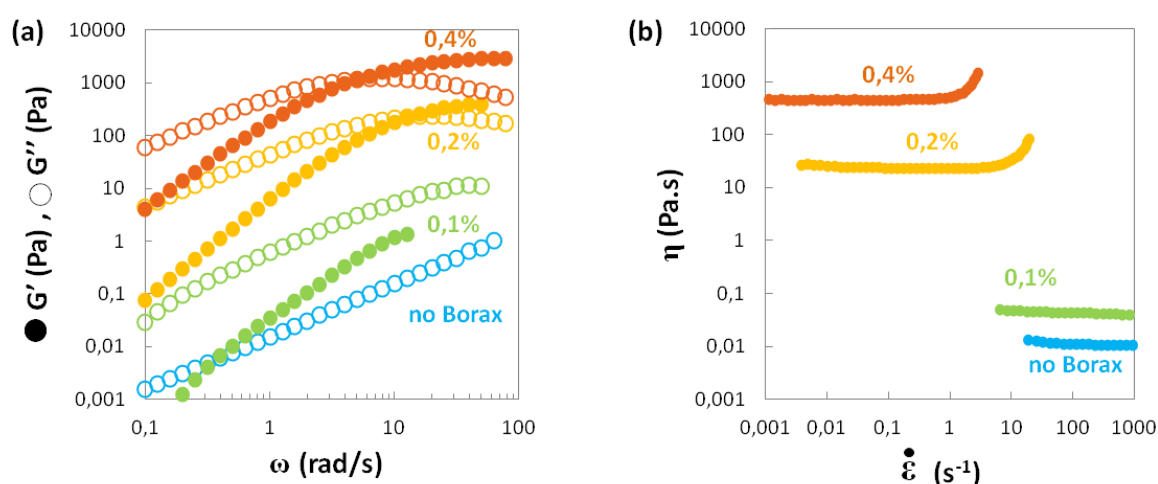


Figure 3-9 : Evolution de (a) l'amplitude des modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence d'oscillation (ω), et (b) la viscosité en cisaillement η en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\epsilon}$), pour des mélanges de PVA (Mowiol 8-88 à 5%) et Borax (concentration indiquée à côté des courbes).

On peut observer ici l'effet – à concentration en PVA constante – de l'augmentation de la concentration en Borax dans le mélange. La Figure 3-9-a montre que la présence de Borax confère au mélange des propriétés viscoélastiques, avec un comportement proche d'un modèle de Maxwell. Aux temps longs le mélange est visqueux ($G'' > G'$), et aux temps courts il est élastique ($G' > G''$) pour des concentrations suffisamment élevées en Borax. Les mesures de viscosité en écoulement montrent que les mélanges adoptent un comportement newtonien à bas taux de cisaillement (Figure 3-9-b) : on peut extrapoler une valeur de viscosité à taux de cisaillement nul, η_0 , en prenant la valeur au plateau. A fort taux de cisaillement, des comportements rhéo-épaississants apparaissent.

Sur la Figure 3-10, on rend compte de la relaxation des propriétés rhéologiques de certains mélanges PVA/Borax avec le vieillissement. En particulier, η_0 diminue lentement avec le temps (sur plusieurs jours). Conformément au mécanisme proposé par Maerker et Sinton^[128] (voir 3.1.2.4) la chute de viscosité est plus importante pour le PVA Mowiol 8-88 (Figure 3-10-a), qui contient 12% molaire d'acétate résiduels, que pour le Mowiol 10-98 (Figure 3-10-b), qui n'en contient que 2%. En raison de la viscosité élevée de nos mélanges, mesurer la chute de pH est délicat, mais l'utilisation de papier pH permet de vérifier au moins qualitativement cette diminution.

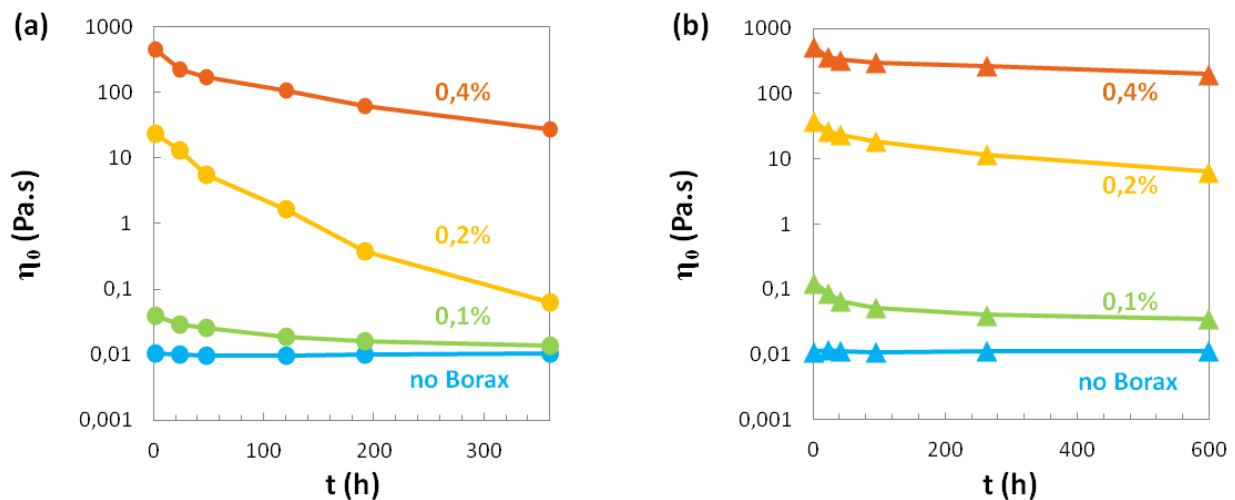


Figure 3-10 : Evolution de la viscosité à cisaillement nul η_0 en fonction du temps pour des mélanges de PVA (a) Mowiol 8-88 à 5%, et (b) Mowiol 10-98 à 5%, et de Borax (concentration indiquée à côté des courbes).

Si ce vieillissement est plutôt lent, il faudra cependant en tenir compte étant donné les temps de vie très longs des mousses réalisées à partir de ces gels.

3.2.3 Préparation des mousses

3.2.3.1 Moussage

Le moussage est réalisé dans un mixeur-batteur Kenwood® KWH90, muni de son outil fouet (Figure 3-11a). Le moussage est réalisé en deux étapes distinctes : (1) Pré-moussage du PVA, et (2) Gélification et homogénéisation de la mousse (Figure 3-11b).

Dans une première étape, on met à mousser dans le bol du mixeur 200g de solution de PVA, à vitesse maximale, pendant 3min. Au bout de ces 3 minutes de moussage, on obtient 3 à 4L de mousse, de fraction volumique d'air 93 à 95%. La taille des bulles, autour de 300-400 μ m, est assez reproductible et ne dépend pas significativement de la solution de PVA de départ. La fin du moussage marque l'instant $t=0$ pour l'étape de gélification et homogénéisation qui suit.

Dans une deuxième étape, tout en continuant de mixer à vitesse maximale, on verse par-dessus la mousse de PVA 20g de solution de Borax, de concentration 10 fois la concentration finale désirée. On effectue ce versement lentement, sur environ 5s, de sorte que le mixage permette d'homogénéiser pendant l'ajout du gélifiant. On laisse mixer encore 5s supplémentaires, puis on arrête le mixeur. On est à $t_{\text{mix}}=10\text{s}$.

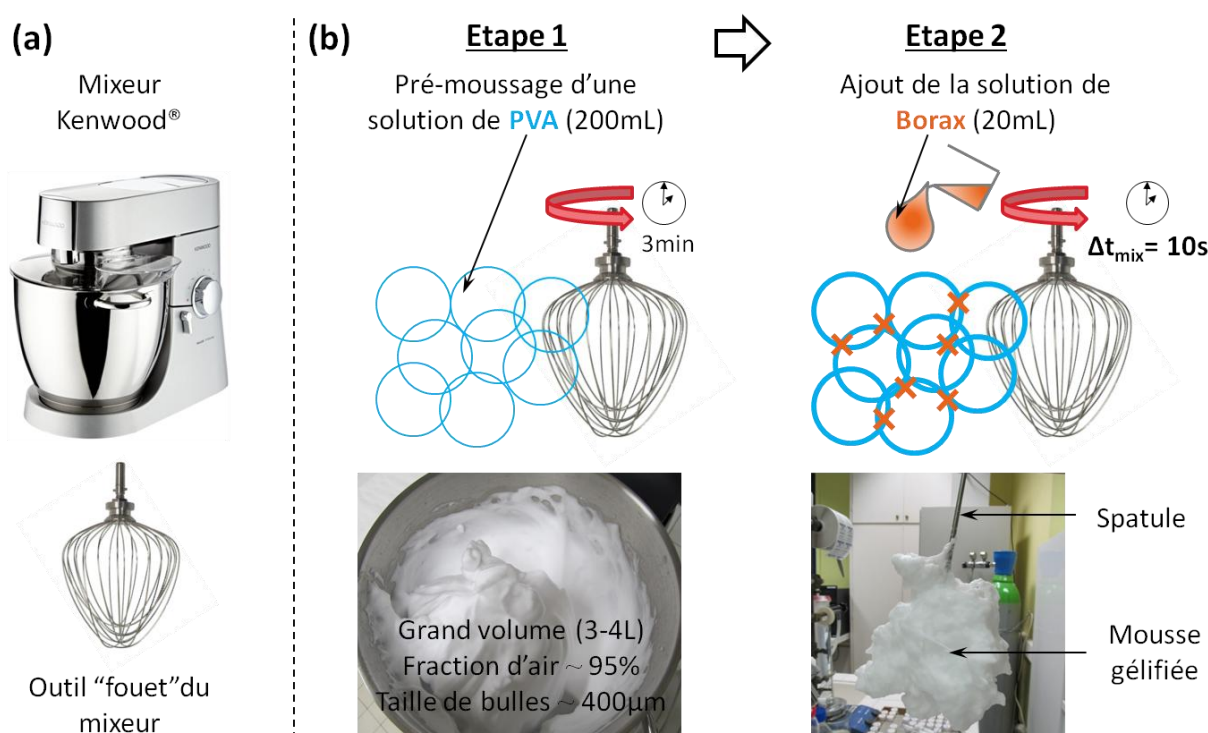


Figure 3-11 : (a) mixeur-batteur utilisé et outil « fouet » utilisé pour le moussage. (b) procédé de moussage en deux étapes. Etape 1 : on fait mousser une solution de PVA. Etape 2 : tout en continuant de mixer pour homogénéiser, la pré-mousse de PVA est gélifiée par ajout de la solution de Borax.

Pour l'étude de la stabilité des mousses en vieillissement, on limite l'homogénéisation du Borax à ces 10s de mixage. On a pu vérifier, en colorant la solution de Borax, que cette durée est suffisante pour homogénéiser le Borax dans toute la mousse.

3.2.3.2 Mesure de la fraction liquide

La fraction volumique liquide ϕ_l des mousses est déterminée de la façon suivante : on mesure la masse m de mousse remplissant une boîte de Petri de volume connu V_f . La fraction liquide est alors donnée par :

$$\phi_l = \frac{m}{\rho_l V_f} \quad 3-7$$

où ρ_l est la densité du fluide de la mousse, que l'on prendra égale à 1000g/L. Les mesures sont faites sur deux à trois pesées, puis moyennées. Les fractions liquides mesurées vont de 0,04 à 0,08 ($\pm 0,005$).

3.2.4 Caractérisation des mousses

3.2.4.1 Echantillonnage

Les échantillons pour l'étude de la stabilité en vieillissement sont prélevés à $t_{\text{mix}}=10\text{s}$. On utilise comme colonne d'échantillonnage le corps d'une seringue en verre (sans piston) de volume total 150mL (diamètre intérieur 34mm, hauteur intérieure 165mm). L'embout de la seringue est connecté à une pompe. La mousse est alors pompée dans la colonne en plongeant le côté opposé à l'embout dans la mousse, jusqu'à remplir totalement la colonne. On a donc un volume de mousse initial de 150mL environ. Les extrémités de la seringue sont ensuite bouchées pour éviter l'assèchement de la mousse, et la colonne est fixée verticalement pour l'étude du vieillissement. L'instant du pompage est l'instant $t = 0$ pour l'étude du vieillissement.

3.2.4.2 Caractérisation du vieillissement

L'étude du vieillissement des mousses est réalisée à partir de photographies des échantillons, analysés grâce au logiciel ImageJ. Pour chaque échantillon, on suit :

- L'évolution au cours du temps du volume de mousse, déterminé grâce à la hauteur de mousse dans la colonne que l'on multiplie par la section interne de la colonne.
- L'évolution au cours du temps du volume de liquide drainé, mesuré grâce à la hauteur de liquide qui s'accumule en bas de colonne, que l'on multiplie par la section interne de la colonne. Ce volume est ensuite normalisé par le volume total de liquide récupéré lorsque la mousse a complètement drainé.

- L'évolution du diamètre moyen des bulles aux parois et en milieu de colonne. La moyenne est réalisée sur 120 à 150 bulles. Pour cette estimation, on choisit de ne pas tenir compte de la déformation des bulles aux parois.

3.2.5 Films gélifiés en élongation

Pour étudier l'élongation de films gélifiés, on utilise le montage suivant consistant en deux anneaux concentriques permettant de suspendre un film (Figure 3-12):

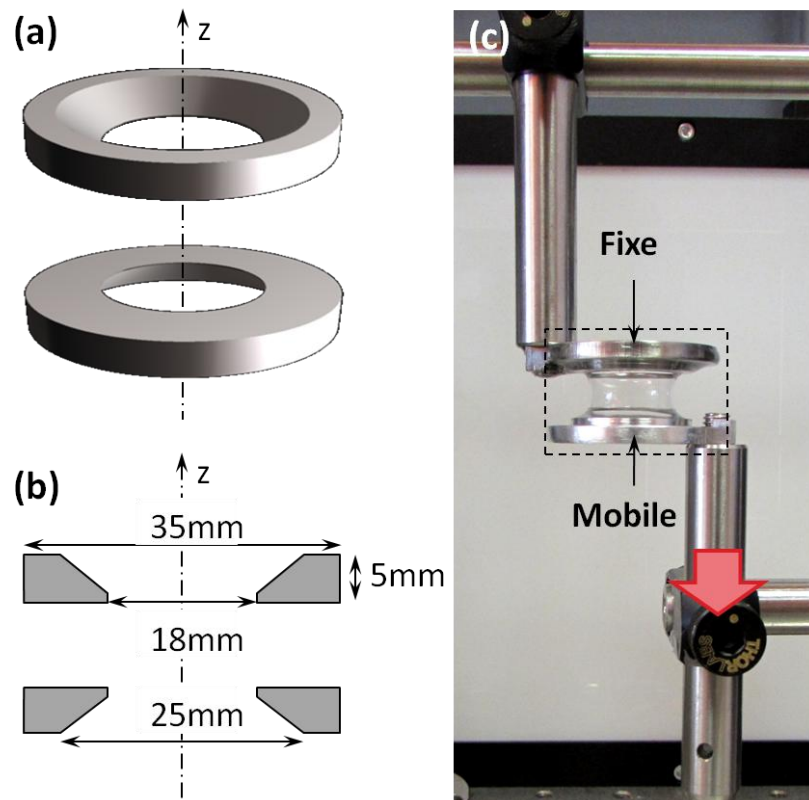


Figure 3-12 : (a) schéma des anneaux utilisés pour suspendre un film et (b) cotes associées. (c) photographie du montage utilisé pour l'élongation du film suspendu : l'anneau supérieur est fixe, et l'anneau inférieur mobile pour permettre d'étirer le film.

La forme d'équilibre prise par un film ainsi suspendu entre deux anneaux est la surface minimale appelée caténoïde^[150]. Si les anneaux sont identiques, la caténoïde est symétrique.

Pour former le film caténoïde, on procède de la manière suivante (Figure 3-13) :

- (1) On immerge l'anneau supérieur dans une solution de PVA, en approchant un réservoir de l'anneau fixé.
- (2) L'anneau capture un film de PVA. Le volume de solution du film V_{film} peut être évalué en pesant la masse de liquide tirée par ce même anneau lorsque celui-ci est plongé dans la même solution de PVA. Pour chaque solution de PVA, trois pesées sont réalisées en parallèle des expériences d'élongation et moyennées

- (3) On vient accoler l'anneau inférieur en position rigoureusement concentrique au supérieur, et on déplace alors l'anneau inférieur de 5mm
- (4) Il se forme transitoirement une surface comprenant un film horizontal appelée diabololoïde^[151,152]
- (5) Le film central est rompu avec une aiguille de seringue chauffée pour obtenir la caténoïde.
- (6) Le film est ensuite gélifié en dispersant sur le film, à l'aide d'une micropipette, une solution de Borax, de volume et de concentration choisis de manière à aboutir à la composition voulue dans le volume de PVA capturé.

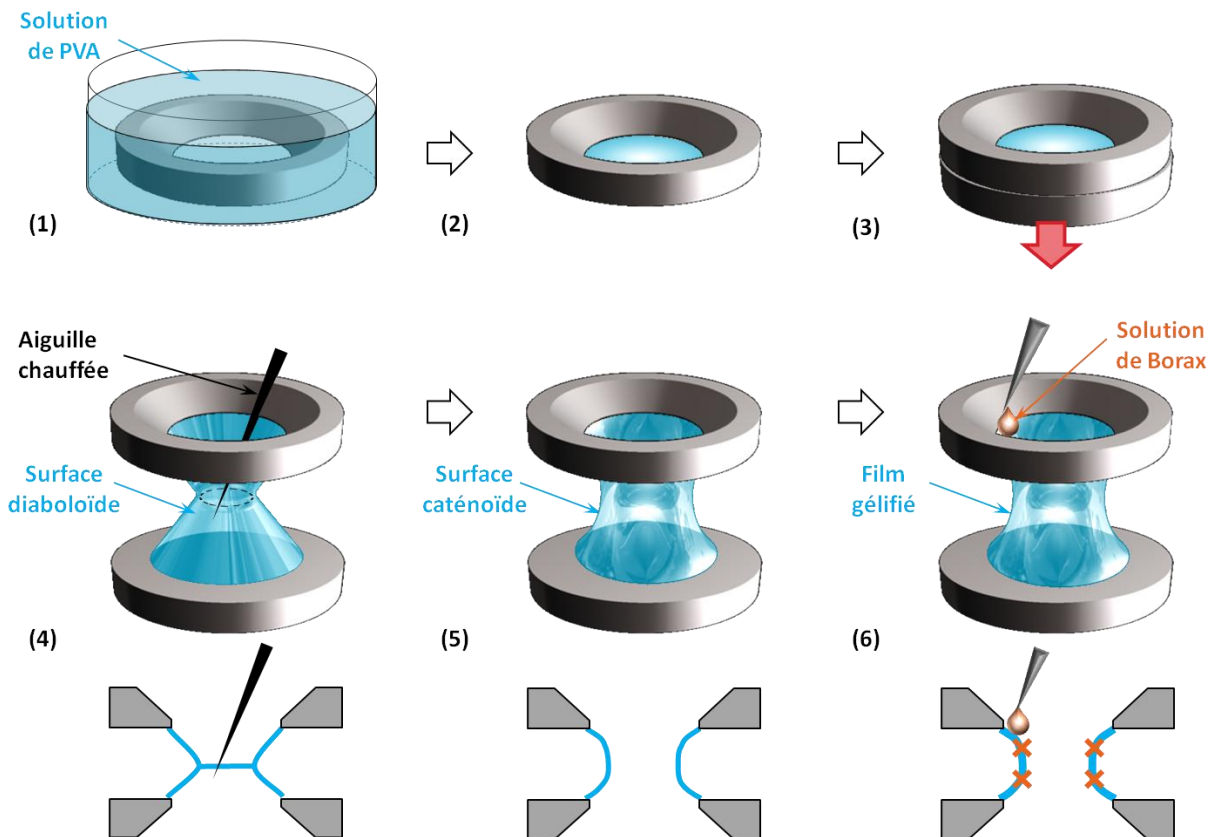


Figure 3-13 : schéma montrant les étapes pour la formation du film caténoïde gélifié.

On impose ensuite au film une déformation en élongation en relâchant brutalement l'anneau inférieur, qui tombe alors sous son propre poids. Un tel mouvement ne se fait pas à vitesse constante – il est accéléré – mais s'avère être assez reproductible pour tous les films, comme le confirme les mesures de vitesses par analyse d'image. Le film est filmé en caméra ultra-rapide (PHOTRON Fastcam SA3) munie d'un zoom (COMPUTAR Objectif Zoom 10x MLH-10XC) à 3000 images/s. Les analyses de vidéos sont réalisées avec le logiciel ImageJ.

3.3 Stabilité en vieillissement des mousses gélifiées

La stabilité des mousses gélifiées est illustrée par les expériences de vieillissement. On étudie en particulier la cinétique de drainage qui est la principale cible de la stratégie de gélification de la phase aqueuse.

3.3.1 Exemple d'étude de vieillissement

La Figure 3-14 illustre la comparaison entre le vieillissement d'une mousse aqueuse de PVA à 5% en masse, et celui d'une mousse aqueuse de mélange PVA 5% et Borax 0,4%. On constate que la mousse non gélifiée se déstabilise rapidement : en quelques heures, le volume de mousse se réduit, des bulles coalescent, et la mousse draine. Celle-ci a ainsi totalement disparu au bout de 24h. En revanche, la mousse constituée du mélange PVA/Borax montre une stabilité bien supérieure : au bout de 24h, le volume de mousse est toujours maximal, et aucun liquide n'a été extrait par drainage en fond de colonne. Il faut attendre 28 jours pour la mousse ait complètement disparu.

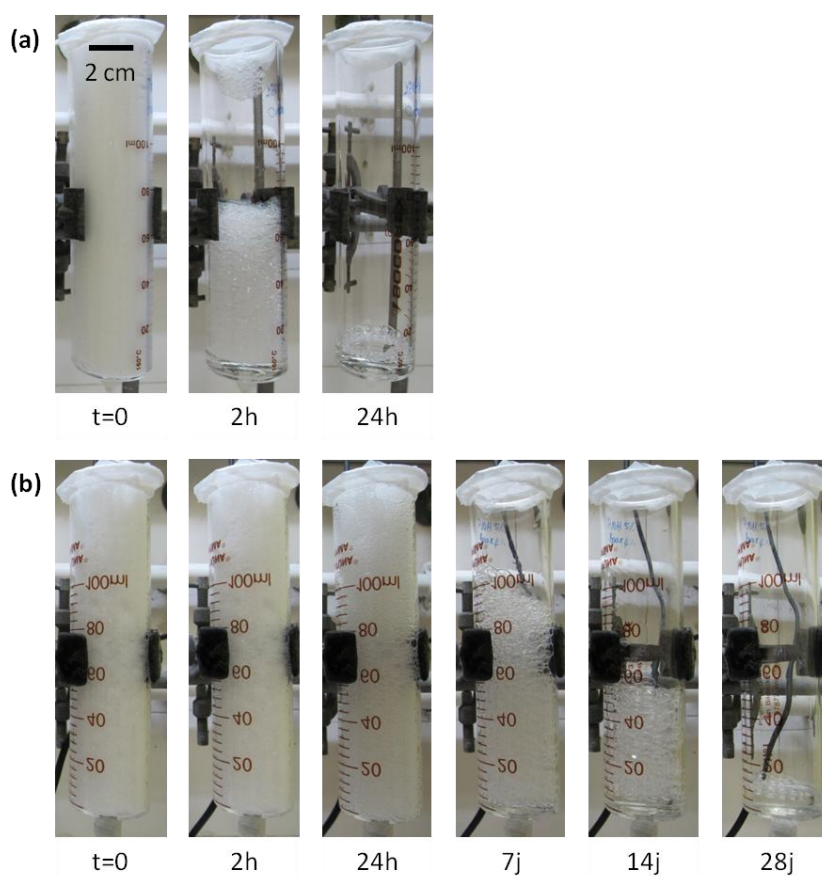


Figure 3-14 : photographie de mousses en fonction du temps pour (a) une mousse de PVA 5% (Mowiol 8-88) sans Borax, et (b) une mousse de PVA 5% (Mowiol 8-88) avec 0.4% de Borax. Dans les deux cas la fraction liquide initiale est proche de 0,05.

Une étude plus quantitative a été réalisée à partir des photographies des mousses en vieillissement. La Figure 3-15 donne un exemple d'étude du vieillissement de mousses pour une concentration et un type de PVA donnés, le Mowiol 8-88 à 5,0%, et pour des concentrations variables en Borax allant de 0 à 0,4%. On reporte ici l'évolution dans le temps du volume total de mousse V_f , du rapport V_d/V_{tot} du volume drainé V_d de liquide accumulé en fond de colonne, normalisé par le volume total de liquide dans la mousse V_{tot} , et enfin du diamètre moyen des bulles D mesuré au parois de la colonne, à mi-hauteur.

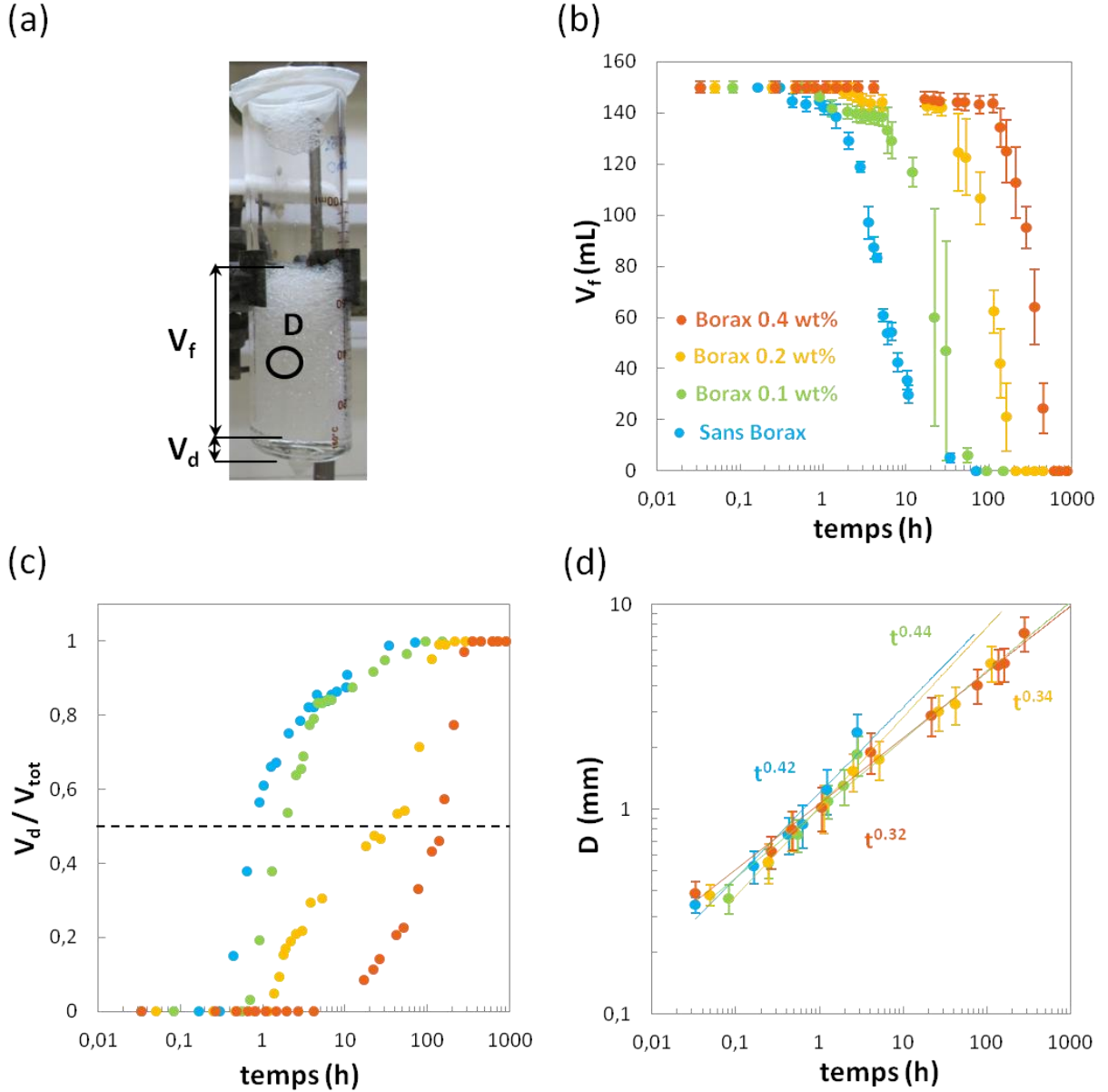


Figure 3-15 : Exemple d'étude du vieillissement. (a) Schéma expliquant la mesure, à partir des photographies d'échantillons, du volume de mousse V_f , du volume drainé V_d , et du diamètre des bulles D . Pour (b), (c) et (d), la concentration de PVA (Mowiol 8-88) est 5,0%, la fraction liquide initiale environ 0,05, et les concentrations Borax sont légendées sur (b). On trace en (b) le volume de mousse V_f en fonction du temps. Sur (c), on reporte le volume drainé V_d normalisé par V_{tot} le volume de liquide total dans la mousse en fonction du temps. La ligne pointillée indique $V_d/V_{tot} = 0,5$ correspondant au temps de demi-drainage. On trace en (d) le diamètre moyen des bulles au parois et en milieu de colonnes en fonction du temps. Les lignes continues représentent des lois de puissance qui sont reportées à côté des courbes.

On constate que lorsqu'on augmente la concentration en Borax de 0 à 0,4%, la stabilité du volume total de mousse augmente de quelques heures à plus de 100h (Figure 3-15b). Pour une mousse non gélifiée (PVA sans Borax), la réduction rapide du volume de mousse est notamment due à la disparition des bulles dès les premiers instants au sommet de la colonne par coalescence. Or pour les mousses plus stables, par exemple celle contenant 0,2 ou 0,4% en Borax, aucune coalescence n'est observée pendant plusieurs dizaine voire centaine d'heures. Les interfaces constituant les bulles semblent donc très stables.

L'augmentation de la stabilité des mousses en présence de Borax s'illustre aussi et surtout par le ralentissement du drainage (Figure 3-15c). En effet, lorsque la concentration en Borax passe de 0 à 0,4%, le retard au drainage (durée pendant laquelle le front de drainage progresse dans la mousse sans qu'aucun liquide n'en sorte) passe de 0,2 à environ 10h. De plus, si l'échelle logarithmique Figure 3-15c ne permet pas de le visualiser, passé ce retard au drainage, la vitesse d'extraction du liquide diminue drastiquement avec la concentration en Borax. Une manière commode pour décrire le drainage libre consiste à considérer le temps de demi-drainage, noté τ , au bout duquel la moitié du liquide a drainé hors de la mousse (matérialisé Figure 3-15c par la ligne pointillée à $V_d/V_{tot} = 0,5$). On voit que τ gagne 2 ordres de grandeurs lorsque la concentration en Borax passe de 0 à 0,4%. On peut noter également que pour chaque mousse, le volume de mousse ne varie pas significativement sur cette durée τ , signifiant que la coalescence est négligeable.

La Figure 3-15d montre en revanche que la taille moyenne des bulles, initialement autour de 400 μ m pour toutes les mousses, augmente au cours du temps quelque soit la concentration en Borax. Comme cette croissance débute dès les premiers instants, durant lesquels on n'observe pas de coalescence, elle est vraisemblablement due au mûrissement. La gélification par le Borax ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur le mûrissement. La théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner pour le mûrissement (dit mûrissement d'Ostwald) prédit que dans la limite des mousses humides, sans drainage avec un gaz soluble, le rayon moyen des bulles suit une loi en $t^{1/3}$ [8,9]. Dans la limite des mousses très sèches, on attend en revanche une loi de croissance en $t^{1/2}$ (mûrissement de von Neumann-Mullins) [10,11]. En considérant que les mousses ici reportées sont relativement sèches ($\phi_l \sim 0,05$), la cinétique de mûrissement observée entre $t^{0,32}$ et $t^{0,44}$ est cohérente avec les prédictions.

Ce faible effet de la gélification s'explique par le fait que le mûrissement s'opère sur des temps longs (0,1 à 100h), bien supérieurs au temps caractéristique de viscoélasticité des mélanges PVA/Borax (0,1 à 1s). Le fluide a donc une réponse purement visqueuse pendant le mûrissement. Or selon Klok et al., seule l'élasticité est capable de stopper le mûrissement d'une part, et d'autre part la viscosité ne ralentit sensiblement le mûrissement qu'à partir de valeurs supérieures à 10⁷ Pa.s^[67]. Ici, la viscosité des mélanges est inférieure à 1000 Pa.s. On n'observe donc pas d'effet de la concentration en Borax. De plus, d'un point de vue microscopique, le mûrissement correspond la diffusion d'une bulle à l'autre, à travers le fluide, des molécules de gaz. Ces molécules sont de taille beaucoup plus faible que les

mailles du réseau réticulé responsable de la viscosité. Leur diffusion n'est donc pas sensible à la viscosité macroscopique, mais à celle du solvant, c'est-à-dire l'eau.

En résumé, on peut conclure de cet exemple que la présence de Borax a pour principal effet de ralentir drastiquement le drainage. Ce faisant elle retarde l'amincissement des films qui les fragilise vis-à-vis de la coalescence. Le Borax n'a en revanche pas d'effet significatif sur le mûrissement.

3.3.2 Cinétique de drainage

On s'intéresse plus particulièrement au drainage, sur lequel la gélification par le Borax semble avoir le plus d'effet. On a vu au 1.3 que le drainage se décrit comme l'écoulement du fluide de la mousse dans la structure poreuse qu'elle constitue, et dépend donc de la structure de la mousse et de la rhéologie du fluide.

On peut déjà s'interroger sur le comportement rhéologique des mélanges PVA/Borax pendant le drainage.

3.3.2.1 Viscosité du fluide

De même que pour le mûrissement, on peut vérifier que, tout au long du drainage, le mélange PVA/Borax se comporte en réalité comme un fluide purement visqueux, sans élasticité ni effet non newtonien tel que le rhéo-épaississement.

En effet, le taux de cisaillement dans les canaux peut être évalué en loi d'échelle par :

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{u}{r} \quad 3-8$$

où u est la vitesse moyenne du fluide dans un canal, et r la taille caractéristique du canal (le rayon de courbure de bords de Plateau) de l'ordre de $100\mu\text{m}$;

La vitesse u du fluide est relié au volume drainé V_d par :

$$dV_d = u dt S \phi_l = u dt \frac{V_{tot}}{Z} \quad 3-9$$

avec S et Z respectivement section et hauteur totale de la colonne de mousse, et $V_{tot} = Z S \phi_l$. D'où on tire :

$$u = \frac{d(V_d/V_{tot})}{dt} Z \sim \frac{0,5}{\tau} Z \quad 3-10$$

Pour la série de l'exemple développée plus haut, on peut donc établir les ordres de grandeurs du Tableau 5 :

Borax (%)	τ (s)	u (m/s)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)
0	2 900	$2,8 \times 10^{-5}$	0,3
0,1	5 900	$1,4 \times 10^{-5}$	0,1
0,2	130 000	$6,3 \times 10^{-7}$	0,006
0,4	540 000	$1,5 \times 10^{-7}$	0,002

Tableau 5 : Estimation, à partir des temps de demi-drainage, de la vitesse d'écoulement et du taux de cisaillement créés par le drainage dans les canaux des mousses, en fonction de la concentration en Borax, pour des mousses de PVA 5% (Mowiol 8-88). Les taux de cisaillement trouvés sont dans le domaine newtonien des mélanges.

Pour chaque mélange, on vérifie Figure 3-9 qu'on se situe bien sur le plateau Newtonien. On peut donc considérer que, dans le cadre du drainage, l'augmentation de la concentration en Borax a pour effet d'augmenter la viscosité en volume du fluide.

Par ailleurs, on a vu que dans les mélanges PVA/Borax où le PVA est partiellement hydrolysé, la viscosité décroît lentement avec le temps. Etant donné les durées de drainage impliquées, cet effet doit être pris en compte. Pour cela, on se référera pour chaque mélange à la valeur de η mesurée au temps τ .

Finalement, pour le drainage, on considérera les mélanges PVA/Borax comme des fluides visqueux, dont la viscosité est la viscosité de volume à cisaillement nul mesurée à τ : $\eta_0(t = \tau)$. Pour plus de clarté, nous écrirons seulement η .

3.3.2.2 Temps de drainage

En faisant varier la composition du gel (concentration en PVA et en Borax, masse molaire et taux d'hydrolyse du PVA), il est possible d'accéder à une large gamme de viscosité de volume : de l'ordre de 1mPa.s jusqu'à presque 1000Pa.s, soit un million de fois la viscosité de l'eau. En raison de ces viscosités très élevées, une expérience de drainage forcé est peu envisageable car il serait difficile d'imposer un débit en tête de colonne avec de tels fluides. Nous proposons donc de poursuivre avec l'étude de drainage libre comme dans l'exemple précédent.

La Figure 3-16 donne l'évolution du temps de demi-drainage τ en fonction de la viscosité du fluide η pour différentes compositions.

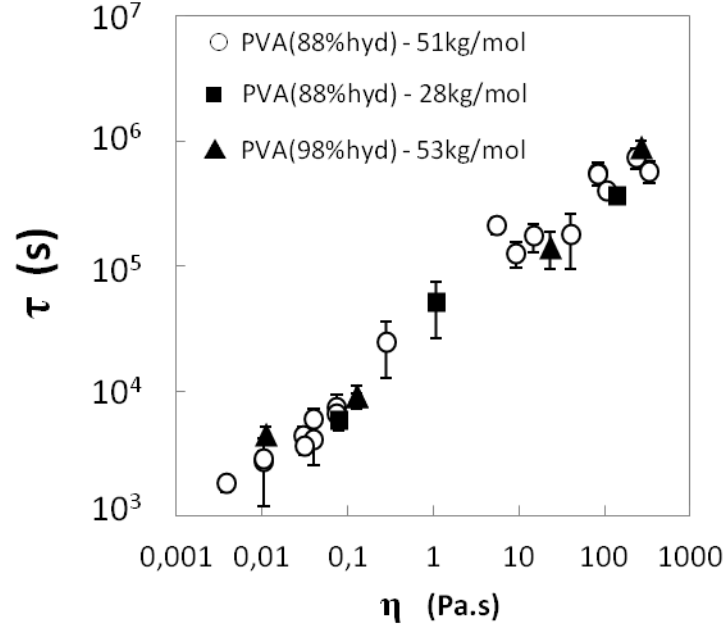


Figure 3-16 : évolution du temps de demi-drainage τ en fonction de la viscosité de volume en cisaillement du fluide η pour des mousses de mélange PVA/Borax de différentes compositions. Les fractions liquides sont proches de 0,05, et les tailles de bulles initiales autour de 400 μ m de diamètre. Les différents symboles représentent différents grades de PVA (taux d'hydrolyse 88 et 98%, et masse molaire de 28 à 53kg/mol).

On constate que, quelque soit la composition, le drainage est contrôlé par la viscosité du fluide, et que la même tendance se maintient sur toute la gamme de viscosité explorée. Nous allons tenter de discuter cette évolution vis-à-vis des modèles de drainage existants.

3.3.2.3 Discussion

Nous avons vu au Chapitre 1 que pour modéliser le drainage d'une mousse, il faut savoir si les interfaces sont ou non entraînées par l'écoulement en volume, ce qui est quantifié par le nombre de Boussinesq $Bo = \eta_s/\eta r$.

Les viscosité de volume η étant connues, reste à évaluer les viscosités d'interface η_s . Vandebril *et al.* ont développé une technique permettant de mesurer une viscosité d'interface en cisaillement en équipant un rhéomètre avec une géométrie appelée Double Wall Ring (DWR)^[153]. Cette technique nous a permis d'évaluer dans un premier temps les viscosités d'interface pour des solutions de PVA seul, par exemple pour le Mowiol 8-88 entre 2,5 et 10% (Figure 3-17a). Les valeurs obtenues, situées entre 10^{-5} et 3×10^{-3} Pa.s.m, permettent de calculer un nombre de Boussinesq correspondant : $Bo = \eta_s/\eta \mathcal{L}$, où \mathcal{L} désigne le rapport \mathcal{A}/\mathcal{P} , \mathcal{A} étant l'aire de contact entre la géométrie et la sous-phases, et \mathcal{P} le périmètre de contact entre la géométrie et l'interface. $\mathcal{L} \approx 7\text{mm}$ ^[153], et on obtient les nombres de Boussinesq reportés Figure 3-17b.

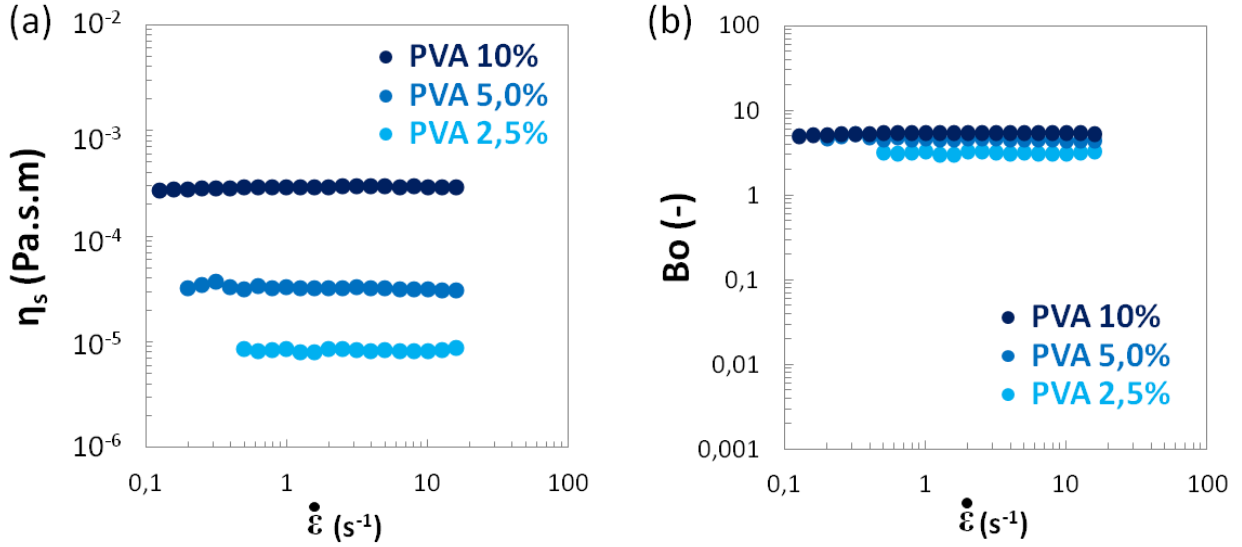


Figure 3-17 : (a) mesure de la viscosité d'interface en cisaillement η_s en fonction du taux de cisaillement, à la surface d'une solution de PVA seul, pour différentes concentrations en PVA. (b) estimation du nombre de Boussinesq correspondant, calculé à partir des viscosité d'interface et de volume mesurées, et en prenant comme longueur caractéristique le rapport Aire/Périmètre de la géométrie DWR donné par^[153].

On trouve donc, pour ces solutions de PVA seul, un Boussinesq compris entre 3 et 5, ce qui indique que l'interface est plutôt visqueuse et va dans une certaine mesure résister à l'écoulement de volume.

Il faudrait également mesurer Bo pour les différents mélanges PVA/Borax. Cependant, il n'est pas du tout évident que, sur un échantillon macroscopique comme celui que nécessite la technique DWR, l'on puisse refléter fidèlement ce qu'il se produit lors de la réalisation de la mousse, notamment vis-à-vis du séquençage.

Etant donné les viscosités d'interface pour les solutions de PVA seul, et le fait que les mousses sont relativement sèches, on propose de considérer le cas d'un drainage dominé par les canaux. Nous avons vu au paragraphe 1.3.4 qu'en régime dominé par les canaux, le temps caractéristique de demi-drainage s'écrit :

$$\tau_{1/2}^c = \frac{1}{2} \frac{Z}{\rho_l g} \frac{\eta}{K_{c0}(Bo) L^2 \phi_{l0}} \quad 3-11$$

avec le coefficient de perméabilité adimensionné $K_{c0}(Bo)$ qui, dans le cas général d'interfaces partiellement mobiles, dépend du nombre de Boussinesq (voir expressions 1-35 et 1-36). Dans nos mousses, Bo , qui s'écrit $\eta_s/\eta r$, est inconnu. Cependant, on peut résoudre graphiquement $\tau = \tau_{1/2}^c$ (où τ est la valeur expérimentale), en utilisant Bo comme paramètre ajustable.

La Figure 3-18a reporte ainsi les temps de demi-drainage expérimentaux τ , en fonction du rapport $\eta/K_{c0}(Bo)L^2\phi_{l0}$, où Bo est a été ajusté de manière à se superposer au mieux τ à l'équation 3-11, représentée par la ligne pointillée. La longueur des bords de Plateau L est calculée à partir du diamètre moyen des bulles D mesuré aux parois, par $L \simeq 0,36D$. Et, afin de prendre en compte la croissance des bulles par le mûrissement, on remplace D par $D(\tau)$ (donc L par $L(\tau)$).

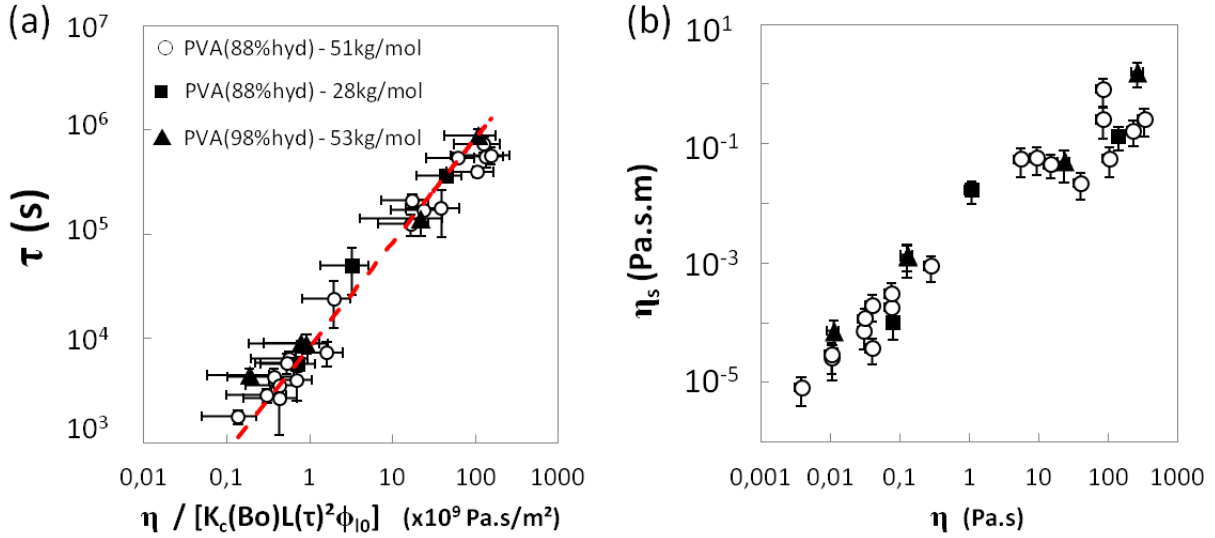


Figure 3-18 : (a) évolution du temps de demi-drainage τ en fonction de la viscosité η du fluide pour différentes compositions en PVA et en Borax, et des PVA de différentes masses molaires et taux d'hydrolyse. Sur l'axe des abscisses, la viscosité η est divisée par la perméabilité de la mousse $K_{c0}(Bo)L(\tau)^2\phi_{10}$, où $L(\tau)$ est la longueur de bords de Plateau au temps τ , et ϕ_{10} la fraction liquide initiale de la mousse. $K_{c0}(Bo)$ est le coefficient de perméabilité adimensionné dans lequel on a ajusté Bo , de sorte que τ soit sur la ligne pointillée représentant le modèle de drainage dominé par les canaux (équation 3-11). (b) Valeurs des viscosités d'interface η_s déduites de l'ajustement de Bo effectué en (a), en fonction de la viscosité $\eta(\tau)$ du fluide.

Les valeurs de Bo ainsi ajustées varient entre 30 et 1, par valeurs de viscosités de volume croissantes. Le modèle des canaux reste donc raisonnablement valide sur l'ensemble la gamme de viscosité explorée. Cela est assez surprenant étant donné les fortes viscosités de volume atteintes : on aurait en effet pu s'attendre à ce que l'écoulement de volume entraîne les interfaces.

Des valeurs de Bo , et connaissant par ailleurs η et r , on peut calculer $\eta_s = Bo/\eta r$ dans les mousses. La Figure 3-18b reporte en fonction de η les valeurs de η_s ainsi calculées, qui varient de 10^{-5} à 1 Pa.s.m. Pour les mousses de PVA seul, on trouve des valeurs en excellent accord avec celles mesurées précédemment en rhéologie DWR, ce qui atteste de la bonne validité du modèle des canaux pour ces mousses. Les valeurs les plus élevées sont de l'ordre de 1 Pa.s.m, du même ordre de grandeur que celles observées pour des couches de polymères fortement comprimées^[154,155].

On montre donc que, tandis que la viscosité de volume augmente de plusieurs ordres de grandeur, la viscosité des interfaces augmente elle aussi de plusieurs ordres de grandeur. On peut expliquer cette évolution en considérant le fait que, avant gélification, la concentration de PVA à l'interface est plus élevée que dans le volume (Figure 3-19a). Ce phénomène est connu pour les interfaces stabilisées par les polymères sous le nom d'excès de surface^[156]. Ainsi lors de l'ajout du Borax, la réticulation se fait de manière plus dense à l'interface que dans le volume, permettant que le rapport $\eta_s/\eta r$ reste élevé (Figure 3-19b). La cinétique de drainage ainsi modélisée suggère donc que les interfaces, comme le volume, sont réticulées par le Borax.

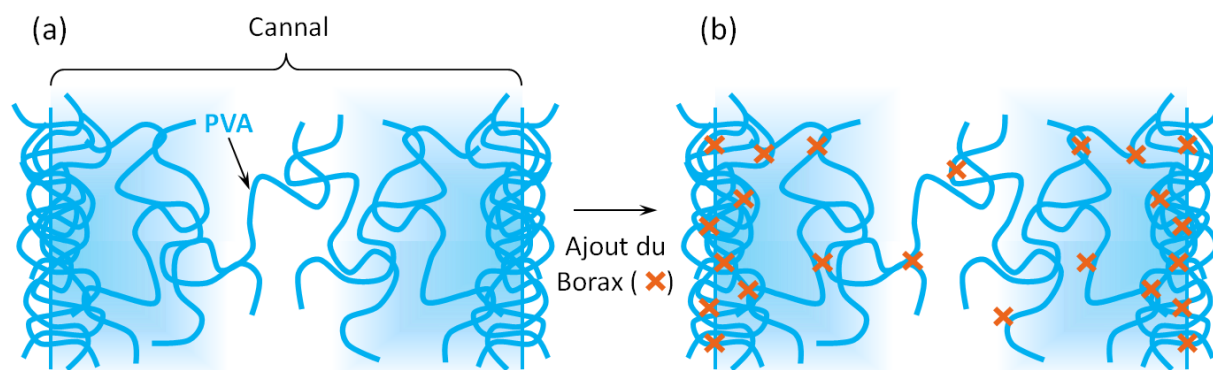


Figure 3-19 : (a) schéma d'un canal dans une mousse stabilisée par du PVA. Le PVA s'accumule à l'interface eau-air, c'est l'excès de surface. Lorsqu'on vient ajouter du Borax (b), celui-ci réticule plus densément l'interface que le volume.

Il serait intéressant de développer une méthode de mesure des viscosités d'interface qui soit compatible avec le système et le procédé séquencé. On peut penser par exemple à une méthode similaire à celle de Koehler *et al.* de suivi de particules dans l'écoulement dans un bord de Plateau^[157], à condition d'adapter la mesure à des temps très longs.

3.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la stabilité en vieillissement des mousses de mélanges PVA/Borax obtenues par notre procédé séquencé.

En faisant varier la composition en PVA/Borax, il est possible de faire varier la viscosité de la phase aqueuse de plusieurs ordres de grandeur, jusqu'à un million de fois la viscosité de l'eau. On obtient en conséquence des mousses ultra-stables (plusieurs centaines d'heures) pour lesquelles le drainage est drastiquement ralenti. Le mûrissement est en revanche peu affecté par la viscosité.

Nous avons pu modéliser la cinétique de drainage, avec un très bon accord, par le cas limite des canaux à interfaces rigides, et ce sur toute la gamme de viscosité explorée. Cela implique qu'au fur et à mesure que la viscosité du volume augmente, les interfaces sont elles aussi systématiquement rigidifiées. Une telle modélisation permet d'estimer des valeurs de viscosité d'interface qui suivent effectivement l'augmentation avec la viscosité de volume, et sont bien plus élevées que les valeurs mesurées habituellement pour des tensioactifs classiques. La rigidité des interfaces contribuent certainement à leur robustesse.

Une fois ces mousses ultra-stables préparées se pose la question de leur mise en forme. En particulier, peut-on mixer ces mousses par exemple avec une charge minérale ou organique, en dépit du caractère viscoélastique du gel qui les compose ? La partie suivante s'intéresse au mixage des mousses gélifiées.

3.4 Procédé de moussage

Lors de la préparation des mousses, on a pu constater que, pour certaines compositions, la mousse peut s'effondrer sous l'effet d'un mixage prolongé après ajout du Borax. Pour cette raison, lors de l'étude de stabilité dans le temps, on a pris soin de limiter le brassage d'homogénéisation à une durée de 10s, suffisante pour homogénéiser mais avec laquelle on n'a pas observé d'effondrement.

Dans cette partie, on propose de s'interroger sur le comportement des mousses vis-à-vis du mixage. Pour cela, on caractérise d'abord l'effondrement en mesurant la fraction volumique d'air en fonction de la durée de mixage. Puis on construit un diagramme de phase décrivant la stabilité des mousses au mixage en fonction de leur composition. Puis nous discutons l'origine de l'instabilité vis-à-vis de la rhéologie des gels et des films gélifiés.

3.4.1 Critères de stabilité au mixage

L'effet du mixage sur les mousses de PVA/Borax est étudié directement après leur préparation. Pour cela, la mousse est laissée dans le bol du mixeur et le mixage est prolongé après ajout du Borax, à vitesse maximum, de $t_{\text{mix}}=10\text{s}$ jusqu'à $t_{\text{mix}}=180\text{s}$. La fraction d'air est mesurée à différents temps de mixage, à partir de la mesure de la fraction liquide (voir 3.2.3.2) par $\phi_a = 1 - \phi_l$.

La fragilité des mousses au mixage dépend de la composition en PVA/Borax. Il semble en particulier que pour une concentration en PVA donnée, il existe une concentration critique de Borax au-delà de laquelle la mousse devient fragile au mixage. On voit par exemple Figure 3-20 que pour une même concentration (7,5%) et un même type de PVA (Mowiol 8-88), une mousse contenant 0,1% de Borax est stable au mixage, tandis qu'une mousse contenant 0,4% en Borax s'est effondrée à 70s de mixage.

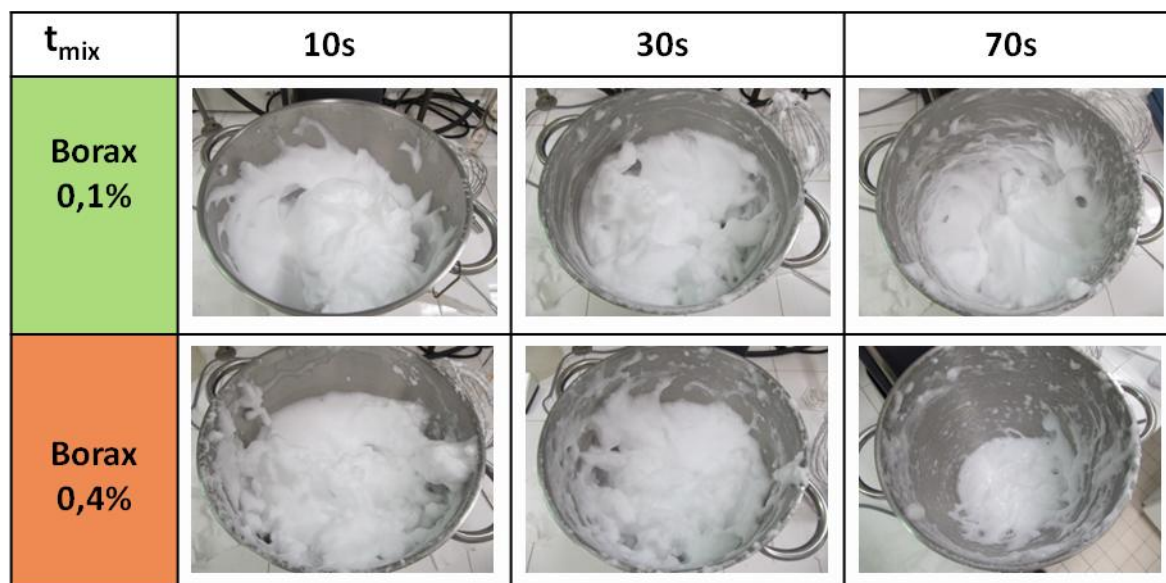


Figure 3-20 : Evolution d'une mousse de PVA 7,5 % (Mowiol 8-88) en fonction de la concentration en Borax et du temps de mixage dans le mixeur à vitesse maximale. La mousse à 0,1% en Borax est stable tandis que celle à 0,4% en Borax s'est effondrée à 70s de mixage

On peut quantifier cet effondrement en mesurant, en fonction du temps de mixage, la fraction d'air ϕ_a de la mousse (Figure 3-21).

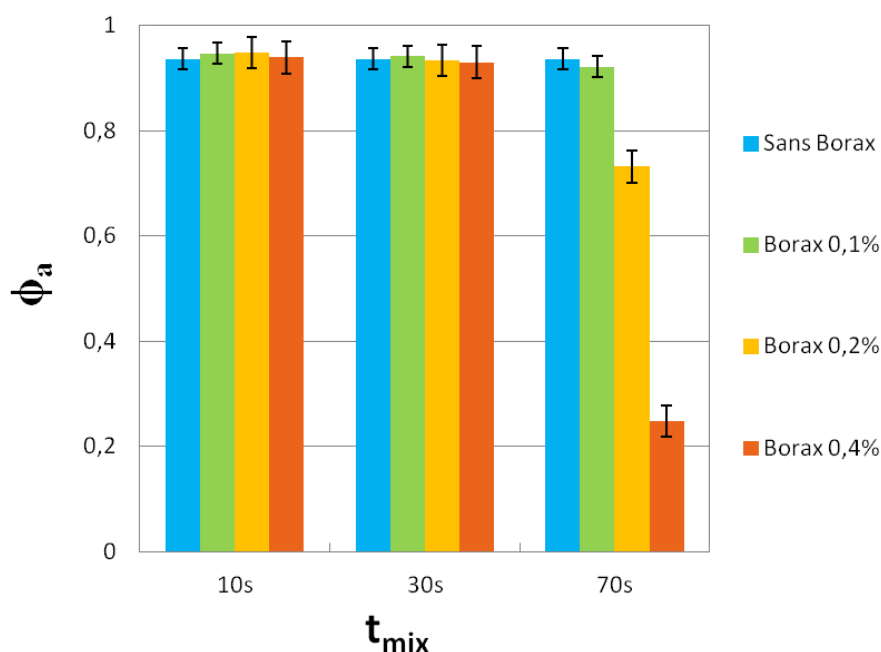


Figure 3-21 : évolution de la fraction d'air en fonction du temps de mixage (à vitesse maximale) de mousse de PVA 7,5% (Mowiol 8-88) pour différentes concentrations en Borax.

Pour la suite, on établit les critères suivants :

- La mousse est **stable au mixage** si sa fraction d'air ne varie pas significativement au cours du mixage, quelque soit sa durée (mousses sans Borax et à 0,1% Figure 3-21)
- La mousse est **instable au mixage** si sa fraction d'air chute d'au moins 10% au cours du mixage (mousses à 0,2 et 0,4% en Borax Figure 3-21).

3.4.2 Diagrammes de phase stabilité/composition

3.4.2.1 Construction

Pour comprendre l'origine de cette instabilité au mixage des mousses, on établit des diagrammes de phase du type de ceux représentés Figure 3-22, pour le PVA Mowiol 8-88 et Mowiol 4-88. La composition en PVA/Borax est reportée sur les axes et la stabilité des mousses au mixage codée par les couleurs.

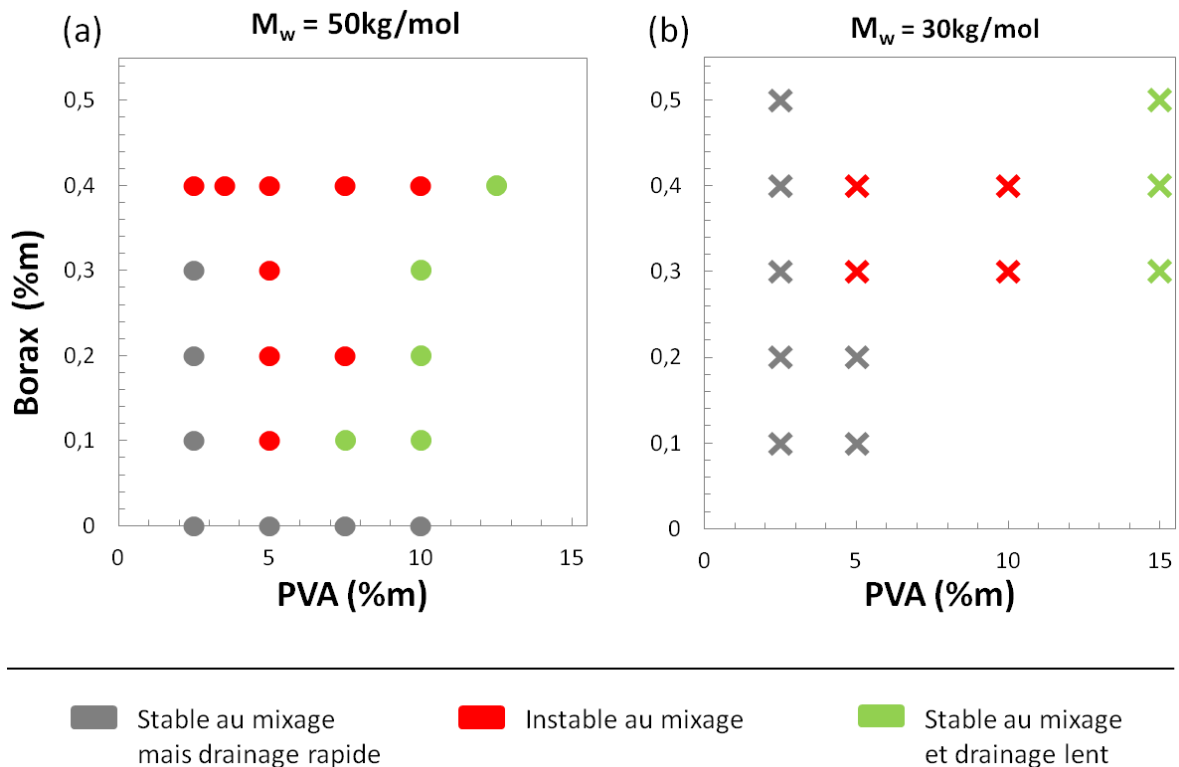


Figure 3-22 : Stabilité des mousses vis-à-vis du mixage en fonction de la composition en PVA/Borax, pour deux masses molaires différentes de PVA : (a) Mowiol888 ($M_w=51000\text{g/mol}$, $\text{hyd}=88\%$), et (b) Mowiol488 ($M_w=27500\text{g/mol}$, $\text{hyd}=88\%$).

On voit apparaître dans chacun des diagrammes trois zones :

- Une zone (points **gris**) où les mousses sont stables au mixage – on peut les brasser indéfiniment – mais peu stables en vieillissement. Elles montrent en particulier un drainage rapide.
- Une zone (points **rouge**) où les mousses sont instables au mixage : elles s'effondrent si l'on mixe au moins 70s.
- Une zone (points **verte**) où les mousses sont stables au mixage au moins 70s.

Ce même type de diagramme est tracé pour quatre PVA de différentes masses molaires, approximativement 20, 30, 40 et 50 kg/mol (pour respectivement le PVA 6000, Mowiol 4-88, PVA 25 000 et Mowiol 8-88, voir Tableau 4). On retrouve sur chaque diagramme les trois

zones mentionnées ci-dessus. On peut les superposer dans un unique diagramme généralisé (Figure 3-23), à condition de reporter :

- **en abscisse, le rapport C/C^*** avec C la concentration en polymère, normalisée par C^* la concentration critique de recouvrement du PVA. Cela permet notamment de mettre en évidence que pour $C/C^* < 1$, les mousses sont stables au mixage mais à drainage rapide car elles ne sont pas gélifiées : on est en dessous de la transition sol-gel (voir 3.1.1.4).
- **en ordonnée, le produit $[B^-].DP$** avec $[B^-]$ la concentration molaire en anions Borate (seuls les anions borates sont réticulants dans le Borax ; $[B^-] \approx 2C_{\text{Borax}}$ selon l'équation 3-2) et DP le degré de polymérisation du PVA ($DP = M_w/M_0$ avec M_0 la masse molaire moyenne d'un monomère). Cela permet de superposer, pour chaque masse de PVA, les seuils de concentrations en Borate $[B^-]_{\text{gel}}$ où l'on a transition sol-gel. En effet, $[B^-]_{\text{gel}}$ varie en M_w^{-1} donc en DP^{-1} (voir 3.1.1.4). On le voit Figure 3-22 où $[B^-]_{\text{gel}} \approx 0,1\%$ pour le PVA 50kg/mol, et $[B^-]_{\text{gel}} \approx 0,3\%$ pour le PVA 30kg/mol.

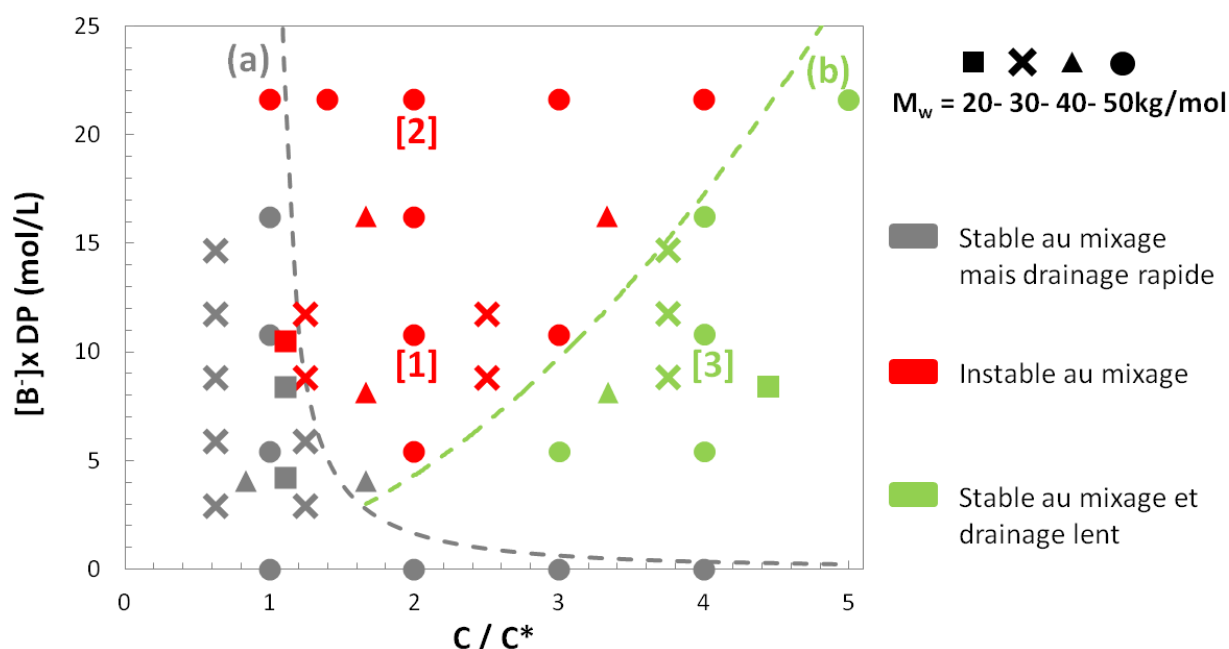


Figure 3-23 : Stabilité des mousses vis-à-vis du mixage en fonction de C/C^* , la concentration en PVA normalisée par la concentration de recouvrement critique, et de $[B^-].DP$, la concentration en anions borate multipliée par le degré de polymérisation du PVA. Les diagrammes se superposent pour les 4 PVA testés : (●) Mowiol888 ($M_w \approx 50\,000$ g/mol, hyd=88%), (▲) PVA PS-25000 ($M_w \approx 40\,000$ g/mol, hyd=88%), (✕) Mowiol488 ($M_w \approx 30\,000$ g/mol, hyd=88%), (■) PolyS6000 ($M_w \approx 20\,000$ g/mol, hyd=80%). La frontière (a) sépare les mousses non gélifiées (points gris) des mousses gélifiées (points rouges ou verts). La frontière (b) sépare les mousses gélifiées fragiles au mixage des mousses gélifiées stables au mixage.

Sur ce diagramme, deux frontières (lignes pointillées) ont été reportées et peuvent être discutées.

3.4.2.2 Frontière (a) : transition sol-gel

La zone grise correspond à des mousses non gélifiées : on est en dessous des concentrations minimales en Borax et en PVA ($C < C^*$) permettant de former un gel. Cela explique que les mousses peuvent être mixées indéfiniment, et sont peu stables au drainage, comme le sont les mousses de solutions de PVA seul.

On peut établir que la frontière (a) représentant la transition sol-gel varie en $(C/C^*)^2$. En effet, en supposant que le PVA est en solvant thêta à 20°C dans l'eau, $\chi = 1/2$, et l'équation 3-4 de Pezron *et al.* devient $[B^-]_{gel} \sim M_w^{-1} C^{-2} e^{\frac{\Delta H_2}{RT}}$. D'où selon nos variables :

$$[B^-]_{gel} \cdot DP \sim \left(\frac{C}{C^*}\right)^{-2} \quad 3-12$$

L'équation 3-4 n'est valable que pour $C > C^*$. Pour tracer la frontière complète, il faut préciser que pour $C \rightarrow C^*$, la concentration seuil en Borax pour avoir un gel tend vers l'infini. On propose en conséquence une expression du type :

$$[B^-] \cdot DP \sim \frac{A_1}{\left(\frac{C}{C^*}\right)^2 - 1} \quad 3-13$$

La frontière (a) tracée Figure 3-23 correspond à l'équation 3-13 avec $A_1 = 5$. On voit qu'on obtient un bon accord avec les points expérimentaux.

Voyons maintenant comment prédire la frontière (b).

3.4.2.3 Frontière (b) : fragilité/stabilité au mixage

La Figure 3-24 montre le comportement rhéologique en écoulement cisailant de mélanges PVA/Borax pour des compositions correspondant à des mousses de part et d'autre de la frontière (b) (points [1], [2] et [3] Figure 3-23).

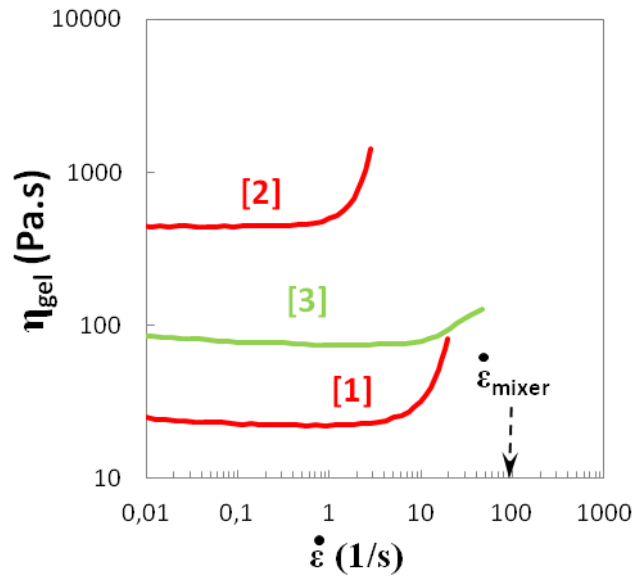


Figure 3-24 : Viscosité en cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des gels de composition identique à ceux qui constituent les mousses [1], [2] et [3] sur le diagramme Erreur ! Source du renvoi introuvable.. [1] : PVA 5%,

orax 0,2% ; [2] : PVA 5%, Borax 0,4% ; [3] : PVA 10%, Borax 0,2%. La flèche indique la zone de taux de cisaillement approximative du mixeur à vitesse maximale.

On constate que pour la zone rouge Figure 3-23 des mousses fragiles au mixage (points [1] et [2] par exemple), les gels qui constituent les mousses sont fortement rhéo-épaississant. La viscosité augmente rapidement et fortement quand on dépasse un certain taux de cisaillement critiques, autour de 10s^{-1} pour le point [1] et 2s^{-1} pour le point [2]. Or ces taux de cisaillement critiques sont dans une gamme plus faible que celle du mixeur, que l'on estime d'après Chesterton *et al.* à $\dot{\varepsilon}_{mixer}^{max} \sim 90\text{-}120\text{s}^{-1}$ à vitesse maximale^[158]. Ainsi, pendant le mixage, les contraintes qui s'exercent sur les canaux et films qui constituent la mousse augmentent fortement, et il est probable que les films rompent plutôt qu'ils ne se déforment.

En revanche, pour le point [3], de concentration en PVA double de celle de [1], on est dans la zone verte de la Figure 3-23 où les mousses sont stables au mixage, et on mesure que le rhéo-épaississement des gels est beaucoup moins marqué. Au cisaillement du mixeur, les canaux et films gélifiés subissent donc des contraintes moindres, ce qui pourrait expliquer qu'ils résistent mieux au mixage.

Il est donc possible que la cause de la fragilité des mousses au mixage soit le caractère rhéo-épaississant des gels qui les constitue, et que se placer à forte de concentration en PVA permette de réduire ces comportements rhéo-épaississant. Selon ce raisonnement, nous avons tenté rationaliser le ratio PVA/Borax à partir duquel les mousses sont stables au mixage.

On a vu en 3.1.2.2 que le rhéo-épaississement des mélanges PVA/Borax est du à une augmentation rhéo-induite du nombre de complexes inter-chaîne. Le cisaillement a tendance à étirer et rapprocher les chaînes de PVA, ce qui convertit les complexes intra-chaîne en inter-chaîne, et favorise en plus la formation par les Borates libres de nouveaux points de réticulation. Ceux-ci, au-delà d'un certain taux de cisaillement ($\dot{\varepsilon}_c > \omega_c$), n'ont pas le temps de relaxer : le gel durcit (Figure 3-25).

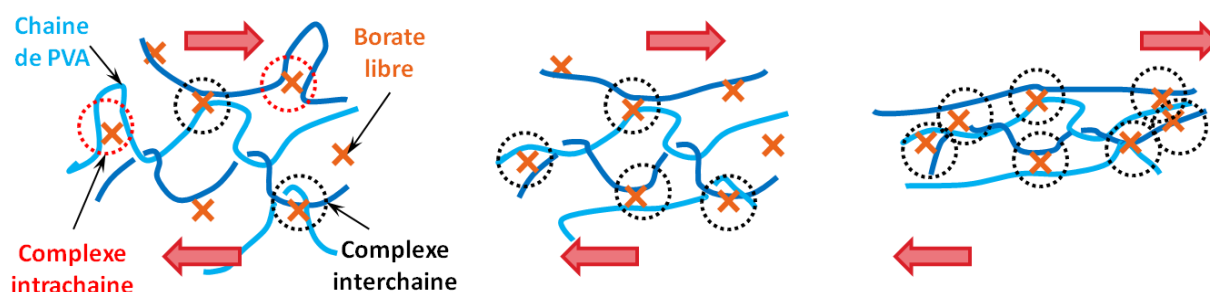


Figure 3-25 : Schéma expliquant le rhéo-épaississement dans les mélanges PVA/Borax. Le cisaillement étire les chaînes, ce qui convertit des liens intra-chaîne (cercles rouges) en liens inter-chaînes (cercles noirs), et les rapproche ce qui favorise la formation par les Borates libres d'autres liens inter-chaînes. En conséquence le gel durcit.

Comment expliquer alors qu'une augmentation de la concentration en PVA atténue ce caractère rhéo-épaississant ?

L'ajout de chaînes supplémentaires va d'ores et déjà agir comme une « dilution » des Borates en multipliant le nombre de sites de complexation, notamment de complexation intra-chaîne. Il faudra donc cisailér davantage pour convertir ces complexes en complexes inter-chaînes. De plus, comme on est au-delà de C^* , l'ajout de PVA va également augmenter la concentration en enchevêtrements. Or ceux-ci vont donc apporter un caractère rhéo-fluidifiant, car ils se défont sous cisaillement et n'ont pas le temps de se reformer (Figure 3-26).

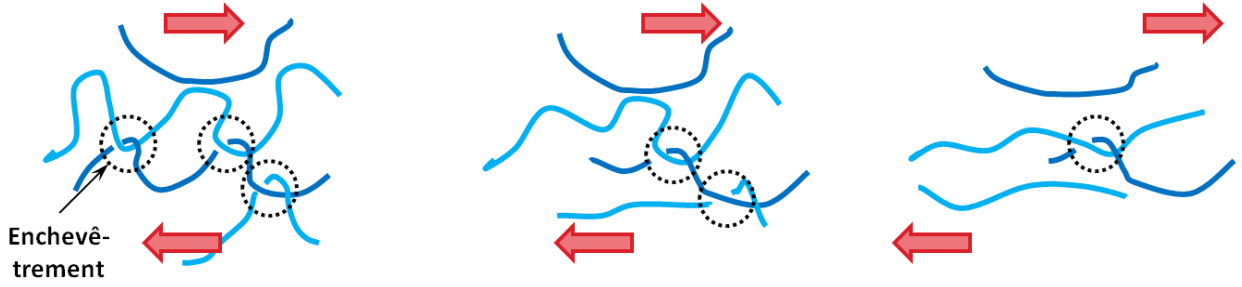


Figure 3-26 : Schéma expliquant la rhéo-fluidification apportée par la présence d'enchevêtrement dans solutions concentrées de PVA. Les enchevêtrements se défont sous cisaillement et n'ont pas le temps de se reformer : on fluidifie le système.

L'équipe de Craig a déjà observé des transitions de rhéo-épaississant à rhéo-fluidifiant en augmentant la concentration en polymère par rapport à la concentration en réticulant physique^[159].

On suppose donc que la frontière (b) est obtenue pour un certain ratio critique entre :

- le nombre de Borate par chaîne, responsables du caractère rhéo-épaississant, lequel durcit le gel sous cisaillement, et
- le nombre d'enchevêtrement par chaîne, responsables du caractère rhéo-fluidifiant lequel relaxe les contraintes sous cisaillement.

On se propose de trouver ce ratio.

Le nombre de Borate par chaîne N_B s'écrit simplement :

$$N_B = \frac{[B^-]}{C} \quad 3-14$$

Le nombre d'enchevêtrement par chaîne N_E peut se calculer par :

$$N_E = \frac{b \cdot DP}{\xi} \quad 3-15$$

où b est la taille d'un monomère de PVA, et ξ la longueur entre enchevêtrements, dont l'expression est^[160] :

$$\xi \approx R_F \left(\frac{C}{C^*} \right)^{\frac{-\nu}{3\nu-1}} \quad 3-16$$

avec R_F le rayon de Flory, qu'on peut exprimer par :

$$R_F \approx b \cdot DP^\nu \quad 3-17$$

En combinant 3-15 à 3-17, on obtient :

$$N_E = \frac{C}{C^*} \cdot DP^{1/2} \quad 3-18$$

On cherche donc le ratio $X = N_B/N_E$ au-delà duquel les mousses deviennent fragiles, noté X_{Cr} . Pour cela, reprenons les données du diagramme Figure 3-23 pour les mousses gélifiées, en reportant cette fois-ci en abscisse N_E , et en ordonnée N_B (Figure 3-27) :

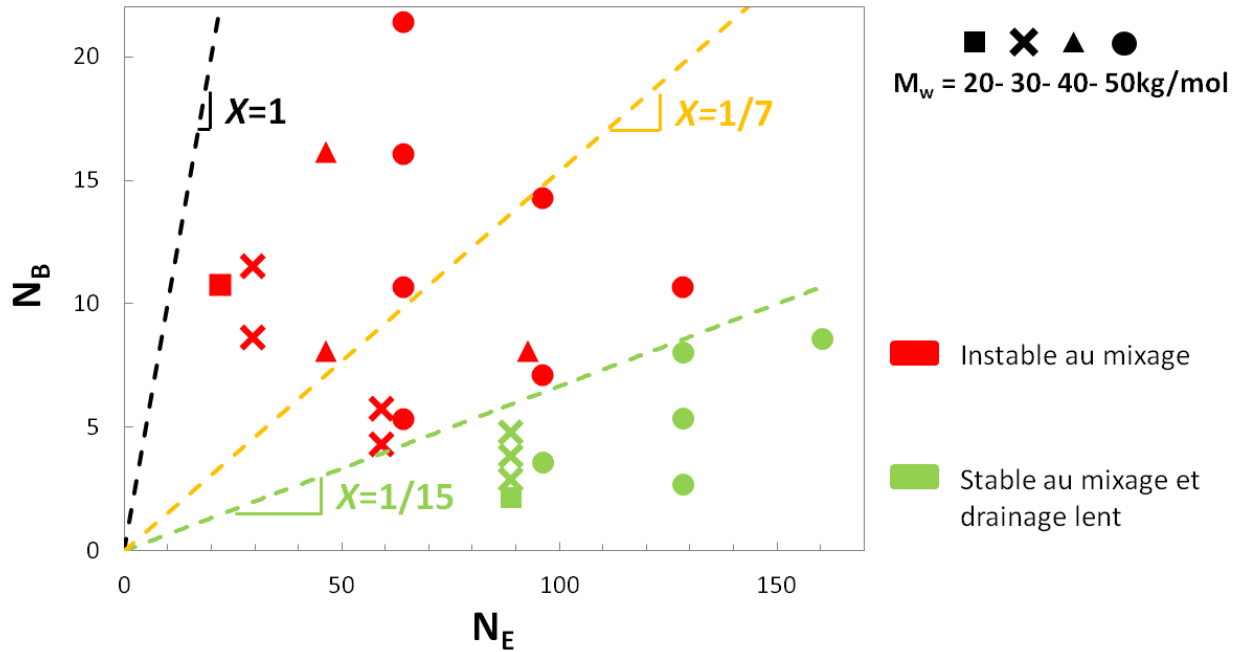


Figure 3-27 : Stabilité des mousses vis-à-vis du mixage en fonction de N_E , le nombre d'enchevêtrement par chaîne, et de N_B , le nombre de borate par chaîne. Les lignes pointillées indiquent différents ratio N_B/N_E . On voit que, en mixant à vitesse maximale, il faut avoir $N_B/N_E < 1/15 = X_{Cr}$ pour que les mousses soient stables au mixage. X_{Cr} dépend de la vitesse du mixeur. A vitesse minimale, on montre que $X_{Cr} = 1/7$: on peut mettre plus de Borax

On voit qu'on parvient effectivement à modéliser la frontière entre la zone rouge, des mousses gélifiées fragiles au mixage, et la zone verte, des mousses gélifiées stables au mixage par une droite. On trouve pour X_{Cr} environ $1/15$: il faut moins de 1 Borax par chaîne pour 15 enchevêtrement par chaîne pour que la mousse reste stable pendant le mixage.

S'il on essaye maintenant de transcrire ce ratio critique dans le système de coordonnées Figure 3-23, l'équation

$$\frac{[B^-]}{C} = X_{Cr} \frac{C}{C^*} \cdot DP^{1/2} \quad 3-19$$

devient

$$[B^-] \cdot DP = X_{Cr} \left(\frac{C}{C^*} \right)^2 C^* \cdot DP^{3/2} \quad 3-20$$

Du fait de la présence de C^* et DP dans le terme de droite, le ratio critique n'est en réalité pas unique pour tous les PVA. Cependant, les masses molaires étant très proches, le facteur $C^* \cdot DP^{3/2}$ varie peu avec les différents PVA. C'est pourquoi on parvient tout de même à recouvrir les zones de stabilité au moussage Figure 3-23, et l'équation 3-20 avec $X_{Cr} = 1/15$ suffit finalement à modéliser la frontière (b).

Enfin, on rappelle que l'ensemble de ces mesures concerne un mixage à vitesse maximale ($\dot{\epsilon}_{mixer}^{max} \sim 90-120s^{-1}$). Or nous avons par ailleurs constaté que X_{Cr} dépend de la vitesse du mixeur, donc du taux de cisaillement appliqué. Par exemple, à vitesse minimale où $\dot{\epsilon}_{mixer}^{min} \sim 20s^{-1}$ [158], la frontière Figure 3-27 est décalée vers $X_{Cr} \sim 1/7$ (non reporté). Pour une même concentration en PVA, on peut donc mettre plus de Borax avant de rendre la mousse instable au mixage.

Cela peut s'expliquer au regard des mesures du type de la Figure 3-24 : les mousses semblent instables au mixage si $\dot{\epsilon}_{mixer} > \dot{\epsilon}_c$ car le mélange devient rhéo-épaississant. Si on diminue $\dot{\epsilon}_{mixer}$ tel que $\dot{\epsilon}_{mixer} < \dot{\epsilon}_c$, on passe dans le domaine newtonien et le gel ne durcit pas pendant le mixage : la mousse sera stable au mixage.

A présent que nous avons identifié, à partir d'observations à l'échelle macroscopique, une origine possible pour expliquer l'instabilité des mousses au mixage, voyons ce qu'il se produit à plus petite échelle, en se rapportant à une seule bulle.

3.4.3 Elongation de bulles

Lors du mixage, les bulles de la mousse sont étirées à grande vitesse. On propose dans cette partie d'étudier la réponse d'un film de fluide viscoélastique à l'élongation. On utilise pour cela le montage présenté en 3.2.5.

3.4.3.1 Cas d'un film de PVA non gélifié

Commençons par le cas de l'élongation d'un film non gélifié. On forme tout d'abord un film de solution de PVA seul (Mowiol 8-88 à 10% par exemple), que l'on étire rapidement en déplaçant l'anneau inférieur. La Figure 3-28 présente quelques photographies prises par la caméra à différents temps.

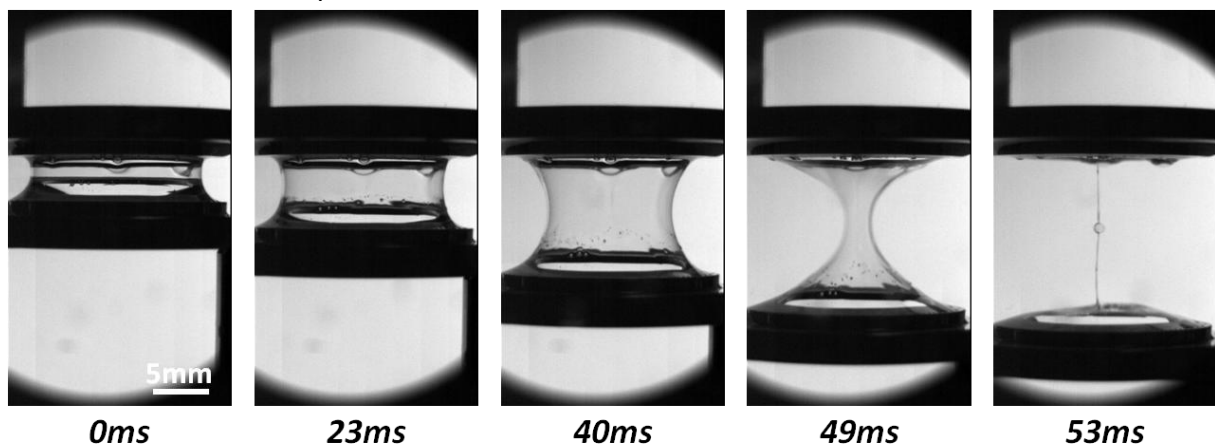


Figure 3-28 : Photographies en fonction du temps d'un film de PVA (Mowiol 8-88 à 10%) en élongation.

A l'instant initial, le film a une forme proche de la surface minimale caténoïde (celle-ci est légèrement dissymétrique du fait de la gravité). Lorsqu'on tire sur le film en déplaçant l'anneau inférieur, on constate que celui-ci se déforme symétriquement en se pinçant au niveau du plan de symétrie entre les deux anneaux. A partir d'une certaine distance (après 40ms sur la Figure 3-28), le pincement s'accélère et tend vers à former un « fil » de fluide qui se déstabilise et se fractionne selon un processus semblable à une instabilité de Rayleigh-Plateau. Le film s'est alors séparé en deux films qui se retrouvent suspendus dans le plan de chaque anneau. Schématiquement, la bulle s'est fractionnée en deux bulles.

Ce comportement est similaire à ce qui est classiquement observé pour des films de solution de tensioactifs standards^[152,161]. Un film de savon classique suspendu entre deux anneaux coaxiaux identiques va, du fait de la tension de surface, adopter à l'équilibre la surface minimale, qui est une caténoïde. Salkin *et al.*, expliquent que, en prenant en compte les conditions aux limites imposées par les anneaux, cette caténoïde est solution de l'équation^[152] :

$$\coth\left(\frac{\Delta \cdot Y}{2}\right) - Y = 0 \quad 3-21$$

$\Delta = h/R$ et $1/Y = a/R$, où a et h sont définis Figure 3-29.

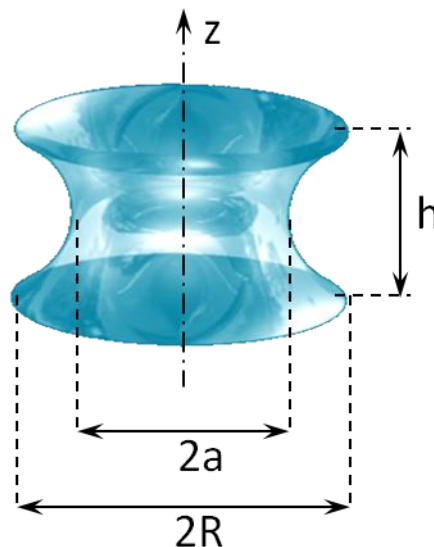


Figure 3-29 : Schéma d'un film en forme de caténoïde symétrique

S'il on contrôle comme dans notre étude la distance h entre les deux anneaux (ou le paramètre Δ), on peut alors différencier trois cas :

- Si $\Delta < \Delta_c = h_c/R \approx 1,33$, il y a deux caténoïdes solutions de l'équation 3-21, pour deux valeurs de a . On peut montrer que celle qui a le plus grand a est de plus faible énergie.
- Si $\Delta = \Delta_c$, il n'y a qu'une seule caténoïde qui vérifie l'équation 3-21, et $1/Y_c = a_c/R \approx 0,55$
- Si $\Delta > \Delta_c$, il n'y a pas de solution à l'équation 3-21, aucune caténoïde ne peut exister de manière stable entre les deux anneaux.

Salkin *et al.* proposent une représentation graphique qui permet de confronter ces différents cas aux observations expérimentales avec des films de savon classiques, consistant à tracer l'évolution du pincement normalisé a/R en fonction de la distance imposée normalisée h/R ^[152]. Nous l'avons reproduit Figure 3-30. La courbe pointillée représente les deux solutions caténoïdes du premier cas. La solution stable (de plus faible énergie) adoptée spontanément par un film lorsqu'on le génère est la caténoïde de pincement a/R le plus grand, marqué ici par la courbe bleue en train plein. Lorsqu'on augmente h/R , la caténoïde se pince de plus en plus et a/R diminue, jusqu'à la valeur critique a_c/R . A ce moment-là, il n'y a plus de caténoïde stable et le film se déstabilise en se divisant : a/R tend brutalement vers 0.

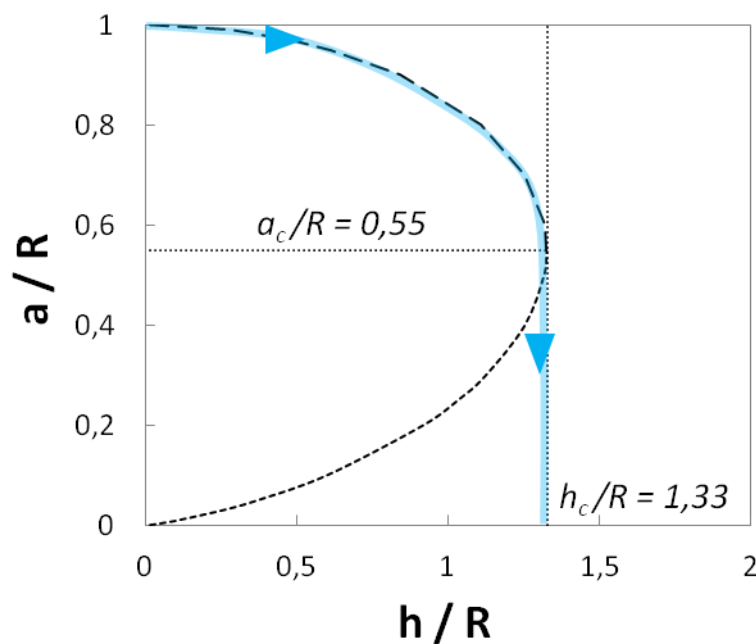


Figure 3-30 : Evolution observée pour des films de savon classiques par Salkin *et al.* (courbe bleue) du pincement normalisé a/R en fonction de la distance normalisée imposée entre les deux anneaux h/R ^[152]. Les courbes pointillées représentent les solutions stable (— — —) et instables (-----) de l'équation 3-21.

Nous avons mesuré par analyse d'image l'évolution de a/R en fonction de h/R dans le cas de notre film de solution de PVA seul. On obtient un comportement très proche de la courbe théorique d'équilibre, et suivie par les films de savon de Salkin *et al.* (Figure 3-31) :

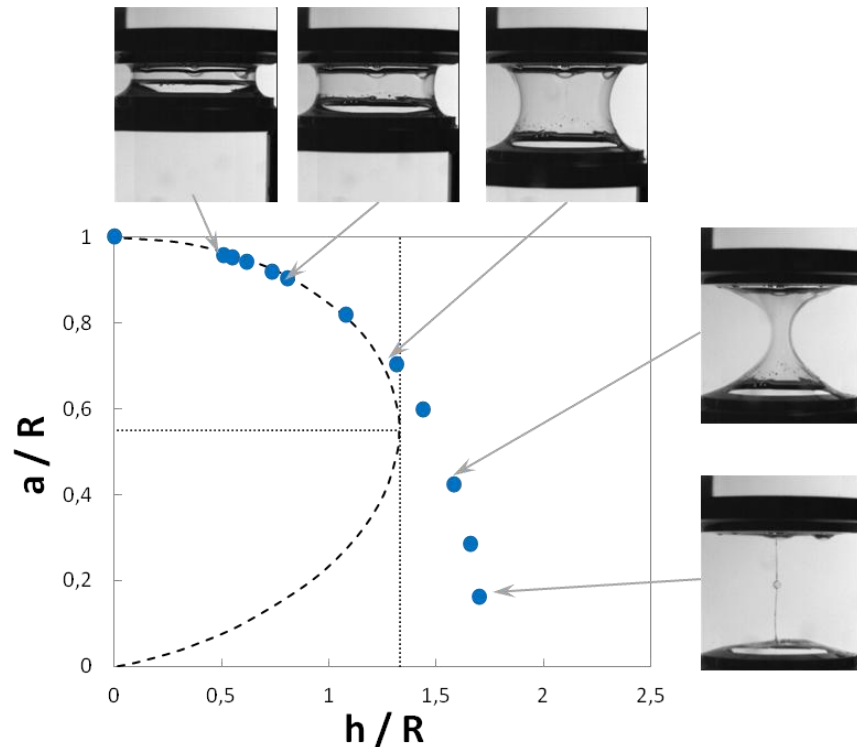


Figure 3-31 : Evolution du pincement normalisé a/R en fonction de la distance normalisée imposée entre les deux anneaux h/R observée expérimentalement pour le film de PVA seul (Mowiol 8-88 à 10%) et quelques photographies associées aux mesures.

Pour $h/R < h_c/R$, les points mesurés se superposent à la courbe pointillée. Le comportement de la solution de PVA est donc semblable au comportement d'un film de savon, régi uniquement par la tension de surface. En dépit du mouvement d'élongation rapide, le film relaxe de sorte à adopter la surface minimale.

En revanche, pour $h/R = h_c/R$, on s'attend à ce que le film se déstabilise avec $a/R \rightarrow 0$. Or, on remarque que le film existe au-delà de h_c/R . Cela n'est rendu possible que par le fait qu'on tire rapidement sur le film. On n'est pas à l'équilibre, comme pour la courbe bleue Figure 3-31.

Ainsi, tant que $h/R < h_c/R$, un film de PVA se comporte comme un film de savon classique. Voyons ce qu'il en est d'un film réticulé.

3.4.3.2 Cas de films gélifiés

On réalise maintenant des films de même concentration en PVA, mais contenant également du Borax. La Figure 3-32 présente quelques photographies prises par la caméra à différents temps pour un film de PVA 10% (Mowiol 8-88) et de Borax 0,4%.

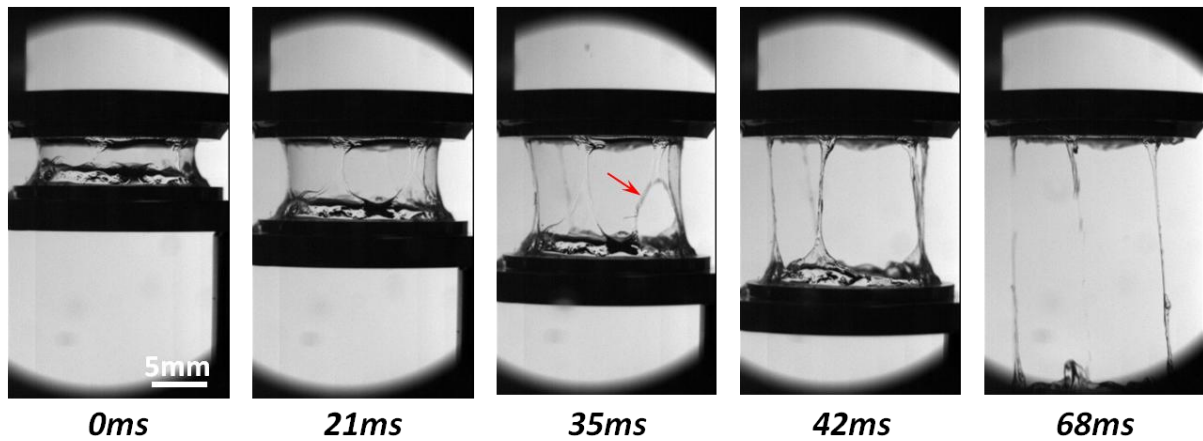


Figure 3-32 : Photographies en fonction du temps d'un film gélifié (PVA Mowiol 8-88 à 10%, et Borax 0,4%) en élongation. La flèche rouge indique une déchirure du film.

On constate que la réponse à l'élongation est très différente de celle du film de PVA seul. Lors de l'étirement, le film ne se pince presque pas. Il s'étire, puis rapidement commence à se déchirer en certains points. A forte élongation, il se déchire complètement, et contrairement au film de PVA seul, ne laisse place à aucun film dans le plan des anneaux.

On peut quantifier cet écart au comportement du film PVA seul en traçant comme précédemment l'évolution de a/R en fonction de h/R , pour différentes concentrations en Borax (Figure 3-32). Nous ne reportons les points que tant que le film n'est pas rompu.

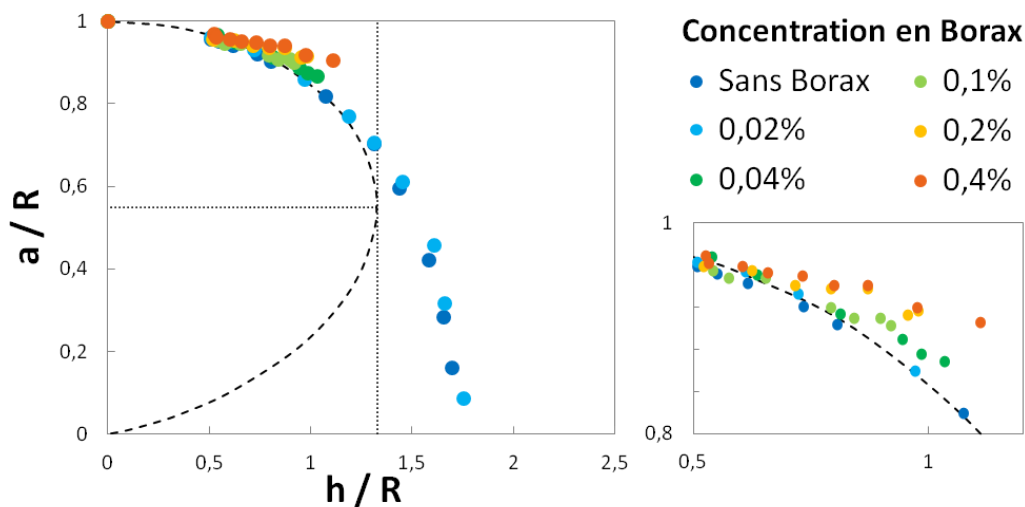


Figure 3-33 : Evolution du pincement normalisé a/R en fonction de la distance normalisée imposée entre les deux anneaux h/R observée expérimentalement pour des films gélifiés, à différentes concentrations en réticulant Borax. La concentration en PVA (Mowiol 8-88) est constante à 10%. L'insert en bas à droite est un zoom de la partie à valeurs faibles de h/R .

On peut d'ores et déjà remarquer sur la figure que les films contenant 0,04% de Borax et plus rompent dans la zone $h/R < h_c/R$, et cette rupture empêche qu'ils ne divisent en deux films dans le plan de chaque anneau. En revanche, les films à 0,02% et moins en Borax existent au-delà de h_c/R , et « filent » avant de se diviser en deux, laissant deux films dans le plan de chaque anneau.

On remarque également que pour les films contenant 0,04% de Borax et plus, les points s'écartent rapidement de la courbe de la surface minimale (voir zoom Figure 3-33), illustrant le fait que le film ne se pince plus autant.

Donc, dans les films gélifiés contenant plus de 0,04% en Borax, la tension de surface n'est plus la seule contrainte qui régit la forme du film. Nous tentons dans le paragraphe suivant de discuter l'origine de cette autre contrainte et d'en donner une estimation, afin de voir si elle peut entrer en jeu dans le procédé de mixage des mousses.

3.4.3.3 Discussion

Etablissons un bilan des contraintes qui s'exercent en tout point du film. On utilise pour cela le paramétrage représenté Figure 3-34.

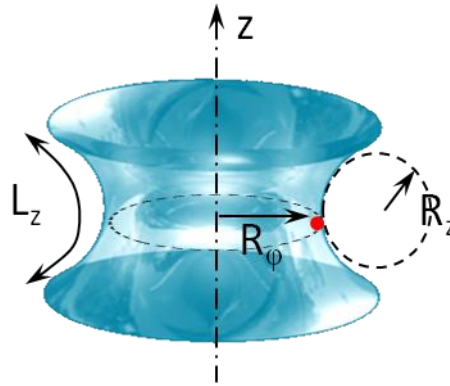


Figure 3-34 : Schéma du film en forme de caténoïde avec définition des rayons de courbure associés aux contraintes principales à l'interface. Dans la suite on se place au point rouge, dans le plan de symétrie orthogonal à z .

On part de l'équation de Laplace-Young généralisée, qui exprime en tout point de l'interface la différence de pression ΔP d'un côté et de l'autre de l'interface par :

$$\Delta P = \frac{\sigma_z}{R_z} - \frac{\sigma_\phi}{R_\phi} \quad 3-22$$

avec σ_z et σ_ϕ les tensions principales s'exerçant sur l'interface, R_z le rayon de courbure dans le plan de la Figure 3-34, et R_ϕ le rayon de courbure dans le plan orthogonal à la figure. Comme l'interface est ouverte, de chaque côté le film est à pression atmosphérique, et $\Delta P = 0$, d'où :

$$\frac{\sigma_z}{R_z} = \frac{\sigma_\phi}{R_\phi} \quad 3-23$$

On cherche à exprimer les tensions principales σ_z et σ_ϕ . On utilise pour cela une approche très simple, consistant à considérer que dans la direction z , le film est en élongation, et que dans la direction orthogonale, il est en compression.

On écrit alors σ_z comme une somme de contributions de la tension de surface, et d'une contrainte surfacique d'élongation :

$$\sigma_z = 2\gamma + \sigma_z^{stretch} \quad 3-24$$

où γ est la tension de surface fluide/air.

Et on écrit σ_φ comme une somme de contributions de la tension de surface, et d'une contrainte surfacique de compression :

$$\sigma_\varphi = 2\gamma - \sigma_\varphi^{compr} \quad 3-25$$

Comme, dans le cas des films gélifiés, la déformation de pincement est très faible, on fait l'hypothèse que la contrainte de compression est négligeable devant la contrainte en élongation, et on obtient :

$$\sigma_z^{stretch} \approx 2\gamma \left(\frac{R_z}{R_\varphi} - 1 \right) \quad 3-26$$

On se place dans le plan de symétrie du film (au niveau du pincement) où $R_\varphi = a$. En mesurant par analyse d'images les valeurs de R_z , on peut donc remonter à $\sigma_z^{stretch}$ par :

$$\sigma_z^{stretch} \approx 2\gamma \left(\frac{R_z}{a} - 1 \right) \quad 3-27$$

Il est probable que la valeur de γ varie du fait de la présence de Borax et de l'élongation du film. On suppose cependant que ce n'est pas l'effet principal devant les contraintes mises en jeu du fait du caractère viscoélastique du fluide. On utilisera donc une valeur constante égale à celle de la solution de PVA ($\gamma \sim 40\text{-}43\text{mN/m}$ pour une solution de PVA Mowiol 8-88 à 10%).

On peut voir Figure 3-35 le tracé des valeurs ainsi calculées pour $\sigma_z^{stretch}$ à différentes concentrations en Borax, en fonction de l'étirement imposé h/R et tant que les films n'ont pas rompu.

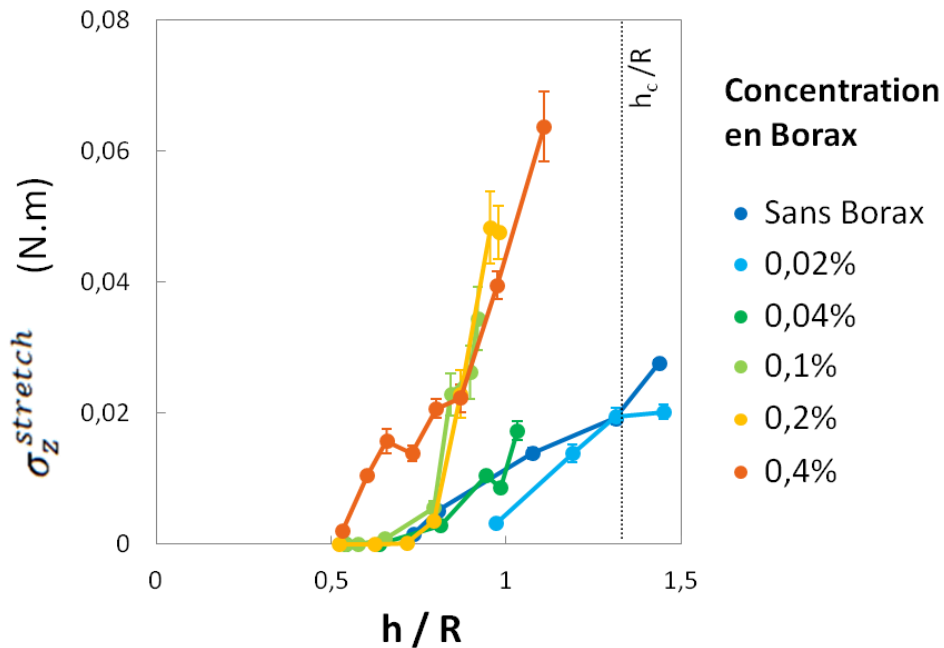


Figure 3-35 : Evolution de la contrainte d'élongation à l'interface $\sigma_z^{stretch}$ en fonction de la distance normalisée imposée entre les anneaux h/R pour des films gélifiés, à différentes concentrations en réticulant Borax. La concentration en PVA (Mowiol 8-88) est constante à 10%.

Deux types de comportements sont ainsi mis en évidence.

Pour les films peu ou pas réticulés (concentration en Borax inférieure à 0,02%), la contrainte surfacique d'élongation $\sigma_z^{stretch}$ apparaît vers $h/R \approx 0,75$ et augmente légèrement pour atteindre 0,02 N.m à $h/R = h_c/R \approx 1,33$. Pour les films de concentration en Borax supérieure à 0,04% en revanche, la contrainte surfacique d'élongation $\sigma_z^{stretch}$ apparaît dès le début de l'expérience ($h/R = 0,5$) et augmente plus fortement avec l'élongation, pour atteindre des valeurs autour de 0,04 à 0,06 N.m, à $h/R < h_c/R$. Ces plus fortes contraintes sont vraisemblablement responsables de la rupture des films avant l'élongation critique h_c/R pour laquelle un film de savon se déstabilise. Enfin, on peut noter que ces valeurs de $\sigma_z^{stretch}$ à la rupture semblent être supérieures à la tension de surface, et qu'elles semblent augmenter avec la concentration en Borax.

Ces expériences montrent de nouveau l'existence d'un ratio critique Borax/PVA, en dessous duquel les films s'écoulent et « filent », et au dessus duquel ils se déchirent et disparaissent, du fait d'une brusque augmentation de la contrainte. Cela n'est pas sans rappeler le ratio critique Borax/PVA Figure 3-23 au-delà duquel les gels sont rhéo-épaississant, et les mousses instables au mixage.

En revanche, on ne retrouve pas les mêmes ratios critiques. En effet, tous les films Figure 3-35 contenant plus de 0,04% en Borax rompent, tandis que pour des mousses de même composition, l'instabilité au cisaillement apparaît à 0,4% en Borax (Figure 3-23).

Cependant, il n'est pas surprenant qu'on ne puisse pas établir de corrélation directe étant donné que les deux expériences ne concernent pas les mêmes échelles et les mêmes types de sollicitation. Dans l'expérience du film, celui-ci mesure plusieurs centimètres. Il est donc de taille bien supérieure aux bulles dans la mousse, et plus difficile à stabiliser. De plus, il est sollicité essentiellement en élongation, tandis que le mixeur fait intervenir des cisaillements complexes, et des réarrangements entre les bulles.

3.4.3.4 Perspectives

Pour aller plus loin, on propose de discuter de l'origine physique de la rupture des films gélifiés. En effet, dans cette expérience, ceux-ci subissent essentiellement une élongation. Or les écoulements élongationnels sont connus pour faire apparaître dans les solutions de polymères des contraintes bien supérieures aux contraintes de cisaillement pur, notamment lorsqu'on atteint l'extension totale des chaînes de polymère^[162]. Cela se traduit par des *viscosités élongationnelles* qui, au-delà d'une certaine déformation, sont plusieurs milliers de fois plus élevées que les viscosités de cisaillement.

On peut, à partir de ces mesures de contrainte surfacique d'élongation, tenter d'extraire l'équivalent d'une viscosité élongationnelle, $\eta^{stretch}$, par :

$$\sigma_z^{stretch} = \eta^{stretch} \dot{\epsilon}^{stretch} e \quad 3-28$$

où $\dot{\epsilon}^{stretch}$ est le taux d'élongation, e l'épaisseur du film.

On définit le taux d'élongation $\dot{\epsilon}^{stretch}$ par :

$$\dot{\epsilon}^{stretch} = \frac{1}{L_z} \frac{dL_z}{dt} \quad 3-29$$

où L_z est la longueur d'arc du film (voir Figure 3-34). Dans nos expériences, le taux d'élongation n'est pas constant dans le temps, mais on note que pour chaque composition de film, la valeur maximale est assez reproductible, proche de $\dot{\epsilon}^{stretch} \sim 30s^{-1}$.

L'épaisseur e en revanche est difficile à mesurer étant donné la faible stabilité des films, et varie certainement avec l'élongation, donc avec h . Mais $e(h)$ peut être grossièrement estimée, connaissant le volume V_{film} de liquide dans le film, par le rapport $e(h) = V_{film}/A_{film}(h)$. On peut approcher $A_{film}(h)$ par l'aire d'une caténoïde $A_{cat}(h)$:

$$A_{film}(h) \approx A_{cat}(h) = 4\pi a^2 \sinh\left(\frac{h}{2a}\right) \quad 3-30$$

Dans le cas où le film se pince très peu, on peut vérifier qu'avec cette formule qu'on retrouve quasiment l'aire d'un cylindre de rayon $a(h)$.

Pour un fluide newtonien, la loi de Trouton (1906) donne $\eta^{stretch} = 3\eta$, où η désigne la viscosité de cisaillement. Cette loi s'étend aux fluides viscoélastique dans la limite $\dot{\epsilon}^{stretch} \rightarrow 0$. Pour évaluer les effets de viscosité élongationnelle, on reporte donc généralement le rapport $\eta^{stretch}/3\eta_0$, avec η_0 la viscosité à cisaillement nul..

La Figure 3-36 donne les rapports $\eta^{stretch}/3\eta_0$, avec $\eta^{stretch}$ calculée par l'expression 3-28, en fonction de la déformation d'élongation $(L_z - L_{z0})/L_z$ pour les différentes compositions de films.

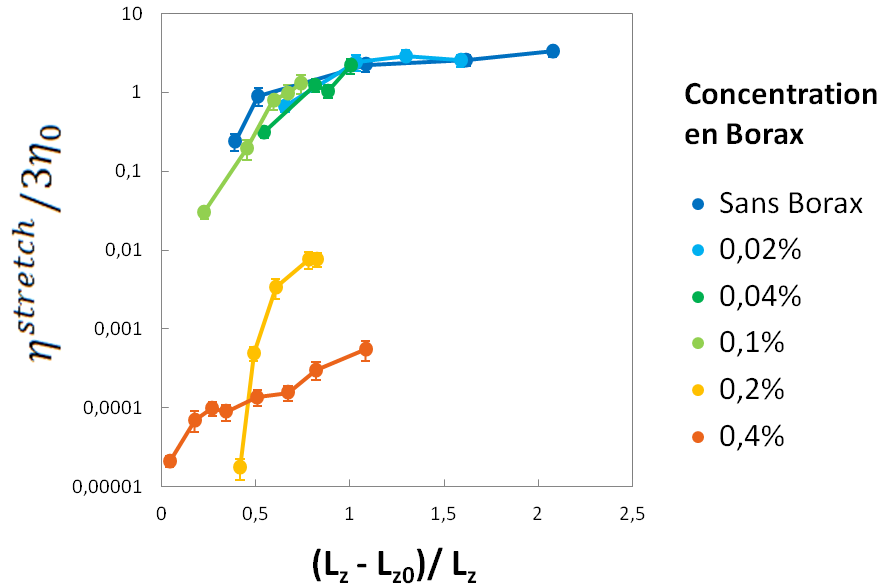


Figure 3-36 : évolution du rapport $\eta^{stretch}/3\eta_0$ en fonction de la déformation d'élongation $(L_z - L_{z0})/L_z$ pour les différentes compositions de films.

Classiquement, pour des solutions de polymère à taux d'élongation constant, la viscosité élongationnelle intervient à partir d'une certaine déformation et on peut avoir $\eta^{stretch} > 10^3\eta$. Or ici ce n'est pas du tout le cas. On constate que, aux taux d'élongation de

l'expérience ($\dot{\epsilon}^{stretch} \leq 30s^{-1}$), tous les films ont un rapport $\eta^{stretch}/3\eta$ proche ou inférieur à 1. Il est même très faible pour les films à forte concentration en Borax, dont les viscosités en cisaillement à cisaillement nul atteignent 100 à 1000 Pa.s.

Il semble donc que, dans cette expérience, les effets de viscosité élongationnelle restent faibles comparées aux viscosités en cisaillement et ne peuvent expliquer la rupture des films. Aux taux d'élongation pratiqués, on ne va pas jusqu'à étirement des chaînes. La déchirure des films semble donc plutôt de l'ordre d'une rupture dans le réseau visco-élastique. Des propagations de fracture ont déjà été observées dans de tels fluides^[163].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une stratégie de stabilisation de mousse par une très forte augmentation de la viscosité de la phase liquide, qui ralentit considérablement le drainage. Cette viscosité élevée est atteinte grâce à un système gélifiant : un mélange de polymère hydrosoluble, le poly(vinyl alcool) (PVA), et d'un sel de borate, le Borax, un réticulant du PVA. La réticulation du PVA par le Borax étant réversible, le fluide est en réalité un fluide viscoélastique qui s'écoule aux temps longs. Néanmoins, en jouant sur les concentrations en PVA et Borax, on peut obtenir des viscosités à cisaillement nul jusqu'à près d'un million de fois celle de l'eau, ce qui est bien supérieur aux viscosités atteintes par les additifs habituellement ajoutés aux mousses (glycérol, xanthane). Le drainage s'étale alors sur plusieurs jours, voire semaines.

Du fait de la nature viscoélastique du fluide, un moussage direct est inefficace. Pour contourner le problème, nous avons mis au point un procédé de moussage en deux étapes. La première consiste à faire mousser dans un mixeur une solution de PVA seul, dont la viscosité reste faible, de sorte à obtenir un grand volume de mousse et une fraction d'air élevée. On utilise des PVA de faible masse molaire et de taux d'hydrolyse partiel, qui ont un bon caractère amphiphile, et il n'est donc pas nécessaire d'avoir un autre agent moussant. La deuxième étape consiste à ajouter, tout en homogénéisant avec le mixeur, le Borax chargé de réticuler la mousse. On combine ainsi moussabilité et stabilité.

Nous avons pu montrer que la cinétique de drainage de la mousse s'accorde bien avec le modèle dit des canaux à interface immobiles. Cela implique que dans le réseau liquide de la mousse, les interfaces sont peu entraînées par l'écoulement dans le volume. Elles sont donc toujours plus rigides, vraisemblablement grâce à une réticulation plus dense à l'interface que dans le volume due à l'excès de surface qui concentre du polymère à l'interface. On peut supposer que cela contribue à leur grande stabilité, même lorsque la mousse a fini par s'assécher. En revanche, comme le prévoit la théorie, le mûrissement est très peu affecté par la viscosité de la phase aqueuse, et la taille des bulles augmente irrémédiablement.

Enfin, l'addition de Borax doit rester limitée car on constate qu'au-delà d'un certain ratio Borax/PVA, les mousses deviennent fragiles vis-à-vis du mixage. Cette fragilité est

vraisemblablement liée au caractère rhéo-épaississant des mélanges PVA/Borax : ils durcissent passé un certain seuil de cisaillement, rendant les bulles cassantes. Les expériences d'élongation de films gélifiés suggèrent également que, passé un certain seuil de réticulation, les films ne se comportent plus comme des films fluides : ils se déchirent comme des membranes élastiques. Il faut donc veiller à être en excès de PVA par rapport à ce ratio pour garantir des mousses stables vis-à-vis du mixage. Nous avons pu montrer que, cela peut s'interpréter comme un ratio critique entre le nombre de réticulant par chaîne et le nombre d'enchevêtrement par chaîne. Nous suggérons donc que l'excès de PVA permet de garantir la présence d'enchevêtrements libres pour apporter un caractère rhéofluidifiant et relaxer une partie des contraintes exercées sur le réseau pendant le mixage.

Chapitre 4. Mousses de gel colloïdal PEI/silice

Introduction

Au Chapitre 3, nous utilisons la formation, dans la phase aqueuse des mousses, d'un réseau réticulé réversiblement permettant d'augmenter fortement la viscosité de volume et d'interface. Cela permet de ralentir drastiquement le drainage et donc de stabiliser fortement les mousses. Cependant, le drainage n'est jamais complètement stoppé : au temps longs, le réseau peut relaxer et le fluide s'écoule. Le mûrissement est également peu sensible à cette augmentation de viscosité. Enfin, la nature viscoélastique et rhéo-épaississante du fluide rend le procédé de moussage difficile.

Dans ce chapitre, nous étudions la stabilisation de mousses par la formation dans la phase aqueuse d'un fluide à seuil. Un tel fluide peut être d'une part être moussé et mis en forme directement du fait du caractère rhéo-fluidifiant au-delà du seuil. D'autre part, nous montrons que l'existence du seuil permet, s'il est suffisant, de bloquer complètement le drainage et le mûrissement, y compris aux temps longs.

4.1 Le gel colloïdal de PEI/silice : un fluide à seuil

4.1.1 Fluide à seuil dans les mousses

Les fluides à seuil sont des fluides qui présentent, au repos, une viscosité tellement élevée qu'ils *semblent* ne pas s'écouler. Pour qu'ils s'écoulent, il faut dépasser une certaine contrainte minimale, σ_0 , appelée contrainte seuil, ou seuil d'écoulement. Au-delà de la contrainte seuil, ils se comportent comme des fluides visqueux, presque toujours thixotropes, c'est-à-dire que la viscosité diminue au cours du temps sous cisaillement^[164].

Il existe plusieurs modèles plus ou moins élaborés permettant de décrire ce comportement (modèle de Bingham, modèle de Hershell-Bulkley, ...). En pratique, la

détermination du seuil est délicate car sa mesure semble dépendre des conditions du test effectué, mais également de l'histoire de l'échantillon du fait de son caractère thixotrope^[165].

Selon Chaplain *et al.*, l'écoulement d'un fluide à seuil dans un poreux peut être bloqué si la contrainte seuil est supérieure au gradient de pression moteur de l'écoulement, exercé à l'échelle d'un pore^[166]. En appliquant ce raisonnement à la mousse, qui est un milieu poreux où s'écoule son propre fluide sous l'action du gradient de pression hydrostatique, Lesov *et al.* établissent que le drainage est bloqué si :

$$\sigma_0 > \Delta P_{hyd} \sim \rho_l g R \quad 4-1$$

où R , le rayon des bulles, est la l'échelle typique sur laquelle s'exerce l'écoulement gravitaire^[90]. En prenant $\rho_l \sim 1000 \text{ kg/m}^3$, pour des bulles de rayon de l'ordre de 1mm, on obtient $\Delta P_{hyd} \sim 10 \text{ Pa}$.

Le seuil d'écoulement peut aussi potentiellement bloquer le mûrissement dans une mousse de fluide à seuil, en empêchant la déformation de la matrice lors de la dissolution ou la croissance des bulles. Selon Lesov *et al.*, le mûrissement est stoppé si la contrainte seuil est de l'ordre de la pression de Laplace à l'origine du mûrissement^[90]. On aboutit alors au critère :

$$\sigma_0 > \Delta P_{cap} \sim \gamma \mathcal{C} \quad 4-2$$

où \mathcal{C} est la courbure des interfaces. Si la mousse est sèche, la courbure typique est celle des bords de Plateau et $\Delta P_{cap} \sim \gamma/r$. En prenant $\gamma \sim 50 \text{ mN/m}$, et $r \sim 100 \mu\text{m}$, $\Delta P_{cap} \sim 500 \text{ Pa}$. Si la mousse est humide, les bulles sont quasi-sphériques et le rayon de courbure des interfaces est proche de celui des bulles, donc $\Delta P_{cap} \sim 2\gamma/R$. Pour un rayon de l'ordre de 1mm, $\Delta P_{cap} \sim 100 \text{ Pa}$.

En résumé, on peut bloquer complètement le drainage et le mûrissement s'il on a un système possédant un seuil d'écoulement $\sigma_0 > \Delta P_{cap}$.

S'il on vise une mousse de taille de bulle de l'ordre du millimètre, il faut donc trouver un système possédant un seuil supérieur à la centaine de Pascals. Il faut également que ce système soit rhéo-fluidifiant dans les conditions de moussage.

Nous avons identifié un système répondant à ce cahier des charges. Il s'agit d'un gel colloïdal de poly(éthylénimine)/silice.

4.1.2 Gel colloïdal de PEI/silice

Nous nous sommes inspirés d'un système utilisé comme encre d'imprimante 3D, où le cahier des charges est similaire au nôtre. En effet, l'encre d'imprimante 3D doit être un matériau qui s'écoule bien lorsqu'il est cisailé lors du passage dans la filière de dépôt, mais

doit cesser de s'écouler une fois déposé et au repos. L'équipe de J. Lewis a pu élaborer un tel matériau à partir d'un mélange concentré de particules de silice et de poly(éthylenimine), ou PEI, de faible masse molaire ($M_w \sim 2000 \text{ g/mol}$)^[167].

Le PEI est une polyamine, chargée positivement à $\text{pH} < 10$, qui peut s'adsorber à la surface de particules chargées négativement comme la silice. Une fois les particules de silice recouverte de polymère, on peut contrôler leurs interactions par le pH (Figure 4-1) :

- A $\text{pH} < 10$, le PEI est chargé et hydrophile, il est donc gonflé de solvant et déployé à la surface des particules de silice. Celles-ci sont donc stabilisées dans l'eau par répulsions électrostatiques et stériques. On a une suspension fluide.
- En augmentant le pH vers 11, par exemple par un ajout de soude concentrée, le PEI se neutralise, il devient plus hydrophobe et s'effondre sur la silice. Les interactions répulsives entre particules s'amointrissent et celles-ci flocculent. Si la suspension est suffisamment concentrée, on forme un réseau d'agrégats percolé se comportant comme un gel. Ce gel ne s'écoule pas au repos, mais avec un cisaillement suffisamment fort, on peut rompre les liens entre agrégats et faire s'écouler le gel : il s'agit donc d'un fluide à seuil. On utilise un PEI de très faible masse molaire pour éviter le pontage de plusieurs particules par une seule chaîne, qui pourrait provoquer une agrégation irréversible.

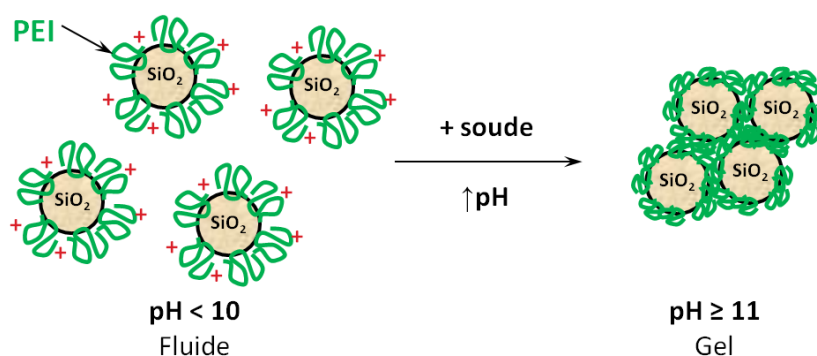


Figure 4-1 : schéma expliquant le contrôle des interactions entre particules de silice recouvertes de PEI grâce au pH. A $\text{pH} < 10$, le PEI est chargé, déployé à la surface de la silice, et les interactions sont répulsives : la suspension est fluide. A $\text{pH} \geq 11$ le polymère est neutre et s'effondre sur la silice, les particules s'agrègent et forme un gel colloïdal à seuil.

L'équipe de J. Lewis est ainsi parvenue à constituer des gels avec une contrainte seuil de l'ordre de 500Pa, ce qui est a priori suffisant pour bloquer le drainage et le mûrissement dans les mousses. Cependant, un tel gel n'est pas moussant, même avec un fort cisaillement. Il faut donc ajouter un agent moussant, comme un tensioactif. Un tensioactif neutre sera préférable afin de limiter la compétition avec les interactions électrostatiques PEI/Silice. Le $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ par exemple, est un tensioactif neutre et bon moussant qui présente aussi l'avantage d'être très soluble : on peut alors l'ajouter en forte concentration, de sorte que même s'il interagit avec la silice ou le PEI, il y a toujours du tensioactif disponible pour mousser.

4.2 Méthodes expérimentales et caractérisations

4.2.1 Produits utilisés

La silice utilisée dans cette étude est une silice précipitée micronisée, fournie par Solvay, appelée Tixosil 365 (T365). Quelques données sont réunies dans le Tableau 6 :

Taille des particules	3,5 à 4 μm
Masse volumique	2,1 g/cm^3
Surface spécifique	0,16 m^2/mg

Tableau 6 : caractéristiques de la silice T365 utilisée dans cette étude

On utilise également un poly(éthylène-imine) (PEI) branché, de masse molaire moyenne en poids $M_w \approx 2000\text{g/mol}$ (Sigma-Aldrich), fourni à 50 % en masse dans l'eau. Son point isoélectrique est situé autour de 10,5.

Enfin, le tensioactif neutre ajouté comme agent moussant est le Brij®L-23 (ou $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$, ou Polyoxyethylene-(23)-lauryl ether), fourni par Sigma-Aldrich. Quelques données du fournisseur sont regroupées dans le Tableau 7 :

Formule	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Masse molaire	1198 g/mol
Concentration Micellaire Critique	80-90 $\mu\text{M}^{[168]}$ soit 0,1 g/L
Solubilité dans l'eau (25°C)	>40 g/L

Tableau 7 : caractéristiques du $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ tensioactif neutre utilisé dans cette étude

4.2.2 Adsorption du PEI sur la silice

Avant de préparer un gel, on caractérise l'adsorption du PEI sur la silice afin de savoir à quel ratio PEI/silice se placer. On vérifie également l'effet sur l'adsorption du pH et de la force ionique afin de prévoir l'effet de l'ajout de soude concentrée pour la préparation du gel.

Des suspensions de PEI/silice, de concentration constante en silice 400 mg/L , et de concentrations en PEI variant de 0 à 400 mg/L , sont préparées à pH 7 ou 10 (pH ajusté grâce à une solution de NaOH 1M ou HCl 1M). Ces suspensions sont ensuite passées aux ultrasons (canne à ultrasons Bioblock Scientific, amplitude 21%, pulse 1s on/off) pendant 5min pour assurer une bonne dispersion de la silice. Puis on laisse équilibrer au moins 24h sous

agitation. Les suspensions sont alors centrifugées (centrifugeuse Eppendorf 5804 R) pendant 24h à 11000rpm et 23°C, et on récupère le surnageant pour déterminer la concentration en PEI libre, en utilisant l'analyseur TOC (TOC-V CSH Shimadzu) (voir au 2.1.2.3).

La concentration de surface de la silice en PEI, Γ (en mg/m²), est cette fois calculée par :

$$\Gamma = \frac{C_{pei0} - C_{peiTOC}}{C_{silice} S_{silice}} \quad 4-3$$

où C_{pei0} est la concentration initiale en PEI de la suspension, C_{peiTOC} la concentration de PEI libre dans le surnageant mesurée au TOC, C_{silice} la concentration en silice et S_{silice} est la surface spécifique de la silice.

On trace alors l'isotherme Figure 4-2, qui regroupe les mesures réalisées pour différents temps d'équilibre (24 et 80h), différents pH d'échantillon (7 ou 10) et en présence ou non de sel ajouté (NaCl 1M).

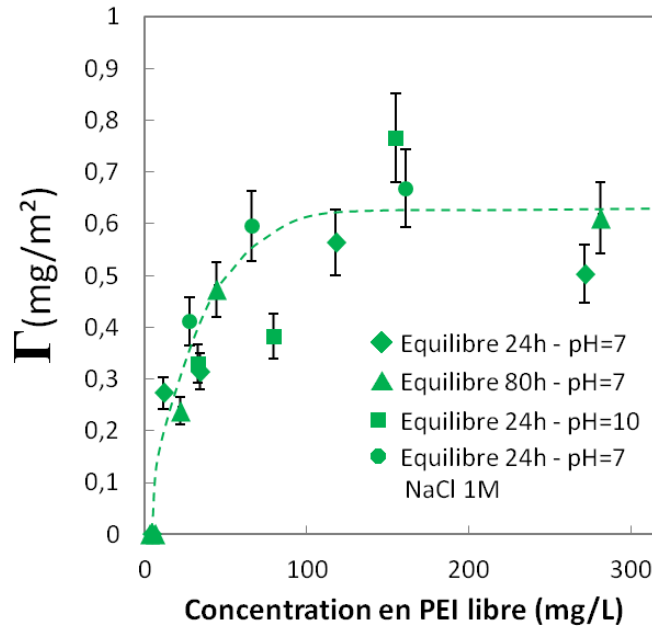


Figure 4-2 : évolution de la quantité de PEI adsorbée à la surface des particules de silice en fonction de la concentration en PEI libre, mesurée au TOC, pour différents temps d'équilibre après mélange de la silice et du PEI, différents pH et en présence ou non de NaCl 1M.

L'isotherme montre qu'il y a bien adsorption du PEI sur la silice. L'équilibre semble être atteint à 24h (pas de différence significative avec 80h d'équilibre). Contrairement à ce qu'ont observé Lindquist *et al.*^[169] et Mészáros *et al.*^[170,171], ici la quantité adsorbée ne dépend pas significativement du pH ou de la force ionique dans la gamme explorée. Cela peut s'expliquer par le fait que la silice T365 contient déjà une très grande quantité de sels résiduels, qui peuvent masquer les effets de charges induits par le pH ou le sel ajouté. L'adsorption a cependant bien lieu et elle atteint vers 100mg/L en PEI libre un plateau autour de 0,6mg/m².

Comme au Chapitre 1, nous avons également pu vérifier l'adsorption du PEI sur la silice de charge opposée en mesurant le potentiel zêta des particules à concentration croissante en PEI (non reporté). En effet, les particules de silice pures, chargées négativement à pH=7 ou

10, se chargent positivement au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en PEI. La charge sature dans le positif après 50mg/L en PEI libre, ce qui est proche du début du plateau d'adsorption Figure 4-2. On note que contrairement à Lewis qui mesurait un potentiel zêta négatif à $\text{pH} > 9,75^{[167]}$, ici les particules sont encore positives à $\text{pH} = 10$ ($\zeta \sim +15\text{mV}$).

Pour élaborer nos gels, on choisit de se placer sur le plateau d'adsorption, à 300mg/L de PEI pour 400mg/L de silice (ratio en masse 0,75) afin d'assurer une bonne couverture de la silice par le polymère, et une bonne reproductibilité des suspensions. La concentration de surface de la silice est donc constante, proche de $0,6\text{mg}/\text{m}^2$, une valeur légèrement supérieure à celle choisie par Lewis ($0,5\text{mg}/\text{m}^2$)^[167].

Le TOC nous permet également de montrer que le tensioactif $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ s'adsorbe sur la silice en quantité non négligeable (non reporté). Nous prendrons donc garde à ne l'ajouter au mélange qu'une fois le polymère adsorbé sur la silice, afin de limiter cette adsorption qui risque de consommer du tensioactif, et de changer les interactions entre particules. Nous avons vérifié en rhéologie qu'avec cette précaution, la présence de tensioactif ne modifie pas la rhéologie du gel.

4.2.3 Synthèse des gels PEI/silice

Pour fabriquer les gels, on prépare d'abord une suspension concentrée de silice (concentration entre 15 et 22,5% en masse) et de PEI (ratio en masse PEI/silice=0,75) pour adsorber le PEI sur la silice. Pour cela, on commence par diluer le PEI (fourni en solution à 50% dans l'eau) dans de l'eau Millipore-Q, et on laisse agiter une nuit pour obtenir une solution homogène. La solution a alors un pH proche de 10.

Contrairement à Lewis, il n'est pas nécessaire de neutraliser cette solution à $\text{pH} = 7$ pour réaliser l'adsorption et rester à l'état fluide. En effet, on a vu Figure 4-2 que l'adsorption est équivalente à $\text{pH} = 7$ ou 10. De plus, on peut montrer par zétamétrie que l'inversion de charge ne se produit pas comme chez Lewis à pH entre 9 et 10^[167], mais plutôt autour de $\text{pH} = 10,5$ -11 (Figure 4-3).

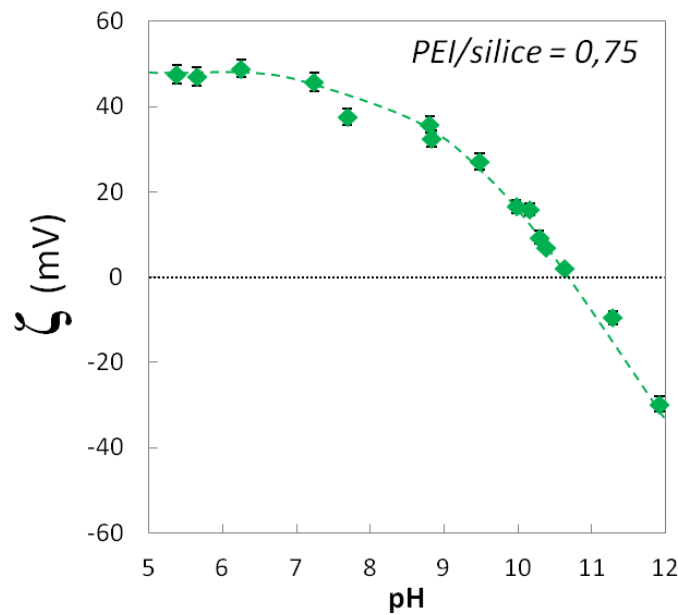


Figure 4-3 : évolution du potentiel zêta des particules de suspension PEI/silice (ratio en masse 0,75) en fonction du pH.

On ajoute alors progressivement la silice à la solution de PEI à pH=10, en agitant régulièrement avec une spatule. On passe ensuite le mélange aux ultrasons pendant 10 minutes, et on laisse la suspension à équilibrer pendant 24h sous agitation. Le pH mesuré après équilibre est toujours autour de 10, et la suspension est effectivement fluide.

Pour obtenir un gel, on prend par exemple 200g de suspension PEI/silice à 18% en silice, auquel on ajoute 12g de solution de NaOH à 30%. On ajoute également 20g de solution de tensioactif $C_{12}E_{23}$ à 14g/L. Le mélange est ensuite homogénéisé à l'aide d'une spatule. La suspension gélifie (Figure 4-4). Le pH, estimé au papier pH, se situe autour de 12. On laisse le gel se constituer et s'équilibrer encore 24h sous enceinte close pour éviter qu'il ne s'assèche. Ce gel, de concentration en silice 15,5% et de concentration en $C_{12}E_{23}$ 1,65g/L, peut maintenant être moussé.



Figure 4-4 : Photographie d'un gel PEI/Silice à 15,5% en silice, ratio en masse PEI/Silice = 0,75.

Pour étudier la stabilité des mousses réalisées avec un tel gel, il faut d'abord caractériser sa rhéologie et en particulier déterminer le seuil d'écoulement.

4.2.4 Caractérisation rhéologique des gels

On utilise pour les mesures rhéologiques un rhéomètre TA-ARG2, à contrainte imposée, muni d'une géométrie plan-plan striée (diamètre 40mm), afin d'éviter le glissement du gel. Les mesures sont effectuées à 20°C, et le gap est fixé à 1mm.

Une méthode classique pour mesurer la contrainte seuil σ_0 d'un fluide est d'effectuer un balayage en taux de cisaillement et de regarder l'évolution de la contrainte (ou de la viscosité), pour ensuite appliquer le modèle de Herschel-Bulkley. Cependant, ce genre de caractérisation s'est révélé impossible sur ce système, vraisemblablement du fait de l'apparition de fracture dans l'échantillon au cours de la mesure qui le désolidarise brusquement du rhéomètre.

Une autre possibilité pour mesurer la contrainte seuil est la méthode de Mason *et al*^[172]. On effectue un balayage en contrainte oscillante (fréquence 1Hz), et on mesure l'évolution de G' , G'' et de la déformation ε en fonction de l'amplitude de la contrainte. Pour $\sigma < \sigma_0$, on est dans le domaine élastique linéaire, $G' > G''$ et la déformation ε varie linéairement avec σ . Pour $\sigma \geq \sigma_0$, le gel s'écoule et la déformation ne varie plus linéairement avec σ . On peut donc déterminer σ_0 avec une bonne précision par le changement de pente de ε . Sur la Figure 4-5, la contrainte seuil est de 200Pa.

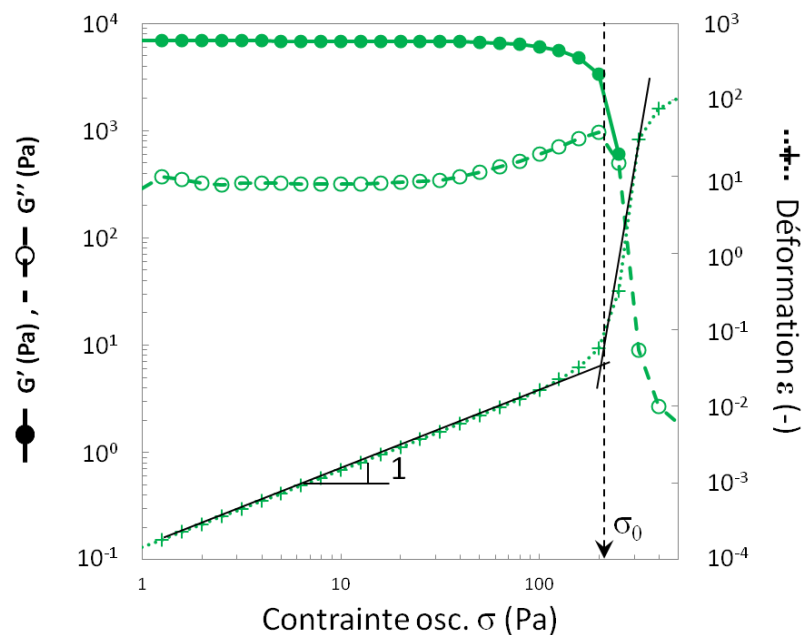


Figure 4-5 : évolution du module élastique G' , du module visqueux G'' , et de la déformation ε en fonction de l'amplitude de la contrainte oscillante à 1Hz. Le changement de pente de ε indique la contrainte seuil σ_0 .^[172]

4.2.5 Elaboration et caractérisation des mousses

On utilise des méthodes similaires au Chapitre 3.

Les mousses sont réalisées dans le mixeur Kenwood®, mais le moussage est réalisé en une seule étape. On place directement dans le bol 200g de gel (contenant le tensioactif), et l'on mixe à vitesse maximale. La fraction d'air est mesurée en fonction du temps de mixage (de 1 à 20min) à partir de pesées. La masse volumique du gel, également estimée par pesée, varie de 1,06 à 1,2g/mL suivant les concentrations en silice.

Les mousses sont échantillonnées par pompage dans des colonnes en verre (corps de seringues sans piston, de volume total 50mL, diamètre intérieur 27mm, hauteur intérieure 129mm) pour étudier le drainage et la taille des bulles.

4.3 Moussage des gels PEI/Silice

Cette partie a pour objet d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques du gel sur le moussage.

Pour cela, on a préparé des gels de différentes valeurs de seuil en faisant varier la concentration en silice Figure 4-6. Le ratio PEI/silice, ainsi que les concentrations en tensioactif et en soude (par rapport à l'eau), ont été maintenus constants.

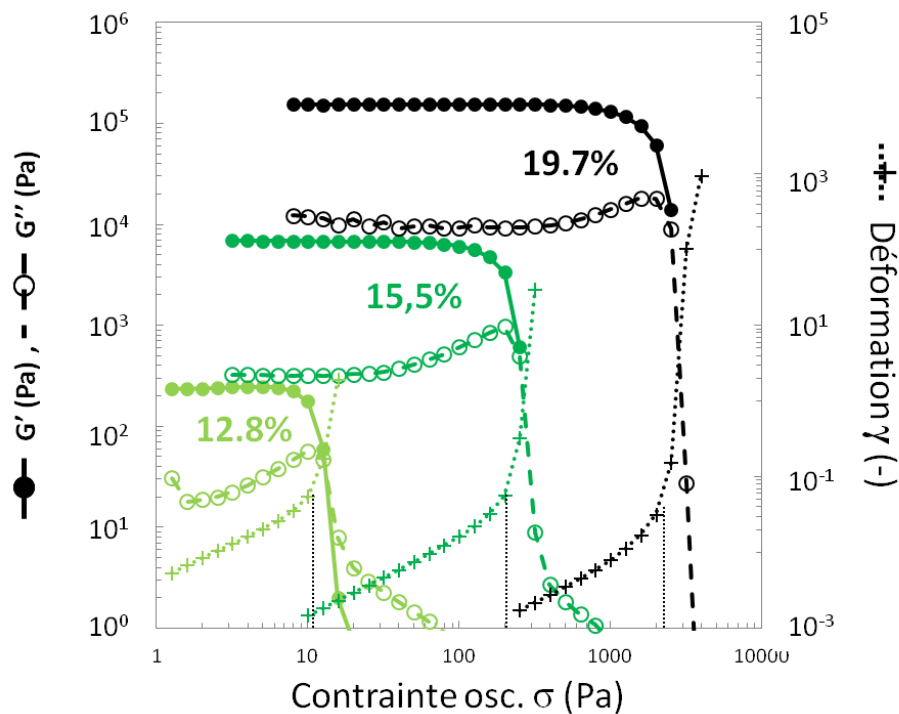


Figure 4-6 : détermination des seuils d'écoulement de gels à différentes concentrations en silice selon la méthode décrite Figure 4-5

Ainsi, pour des gels de concentration en silice 12,8%, 15,5% et 19,7%, on obtient respectivement des seuils de 10, 200 et 2000Pa.

La Figure 4-7a montre l'évolution de la fraction d'air ϕ_a en fonction du temps de mixage à vitesse maximale.

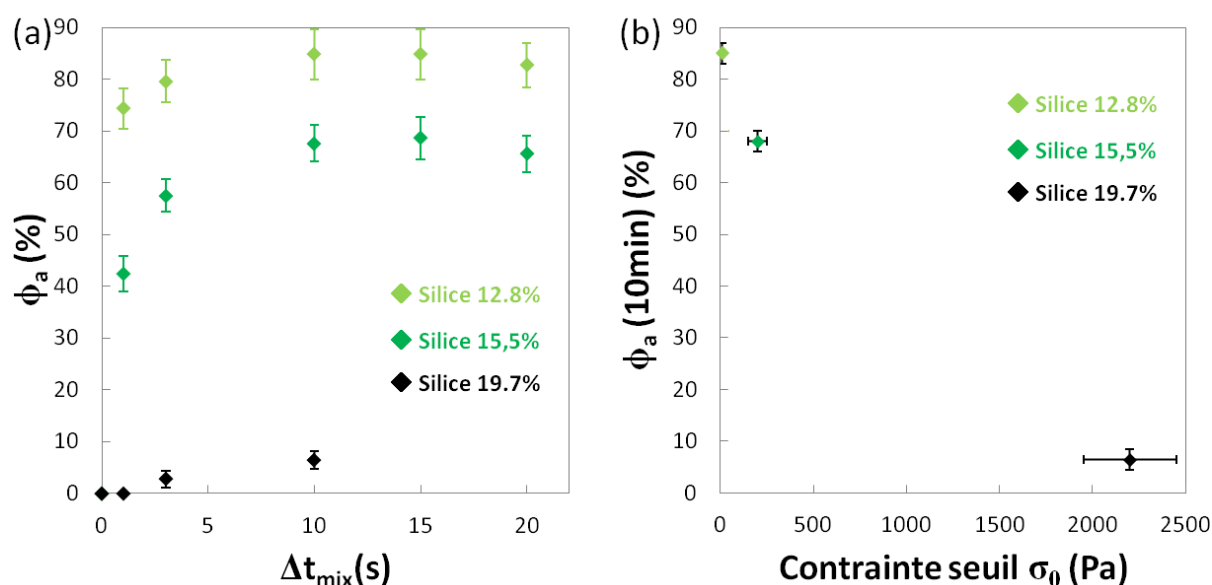


Figure 4-7 : (a) évolution de la fraction d'air de mousse en fonction du temps de mixage pour des gels de différentes concentrations en silice, et (b) évolution de la fraction d'air obtenue à 10min de moussage en fonction de la contrainte seuil mesurée pour le gel.

Le gel à 19,7% en silice ne mousse pas. Le gel est trop consistant et on ne parvient pas à entrainer d'air avec le mixeur. Pour les gels à 15,5 et 12,8% en silice, on constate que le moussage prend au moins 10min pour atteindre la fraction d'air stationnaire, celle-ci atteignant respectivement 64 et 84%. Au-delà de 15min, la mousse commence à sécher et se déstabiliser dans le mixeur ce qui s'illustre par le fait que la fraction d'air commence à diminuer légèrement. Pour la suite, on étudiera les mousses à 10min de temps de mixage.

La Figure 4-7b montre que la fraction d'air diminue rapidement avec le seuil du gel. Il faudrait réaliser davantage d'échantillons pour dessiner une tendance nette, notamment pour des seuils entre 500 et 1000Pa. Cependant cela ne serait pas nécessairement intéressant pour réaliser des mousses, étant donné que pour un seuil de 200Pa, à priori suffisant pour bloquer le drainage, la fraction d'air est déjà assez réduite.

Nous proposons de nous concentrer sur l'étude de la stabilité des mousses réalisées à partir des gels à 12,8 et 15,5%.

4.4 Stabilité des mousses de gel PEI/Silice

Cette partie a pour objet d'étudier l'influence du seuil d'écoulement du gel sur la stabilité des mousses, lorsque le gel a pu être moussé. La fraction d'air dépendant fortement de la rhéologie du gel impliqué, il est difficile d'établir des comparaisons directes entre les mousses. Cependant, on peut tout de même illustrer la forte stabilité des mousses gélifiées vis-à-vis des mousses de suspension laissées à l'état fluide.

La Figure 4-8 permet d'apprécier les stabilités relatives d'une mousse faite à partir de gels de PEI/Silice, à 12,8% (pH=12, $\phi_a = 84\%$) et 15,5% (pH=12, $\phi_a = 68\%$) comparé à une mousse faite d'une suspension non gélifiée de PEI/Silice à 15,5% (pH=10 : on ajoute de l'eau à la place de la soude, $\phi_a = 88\%$).

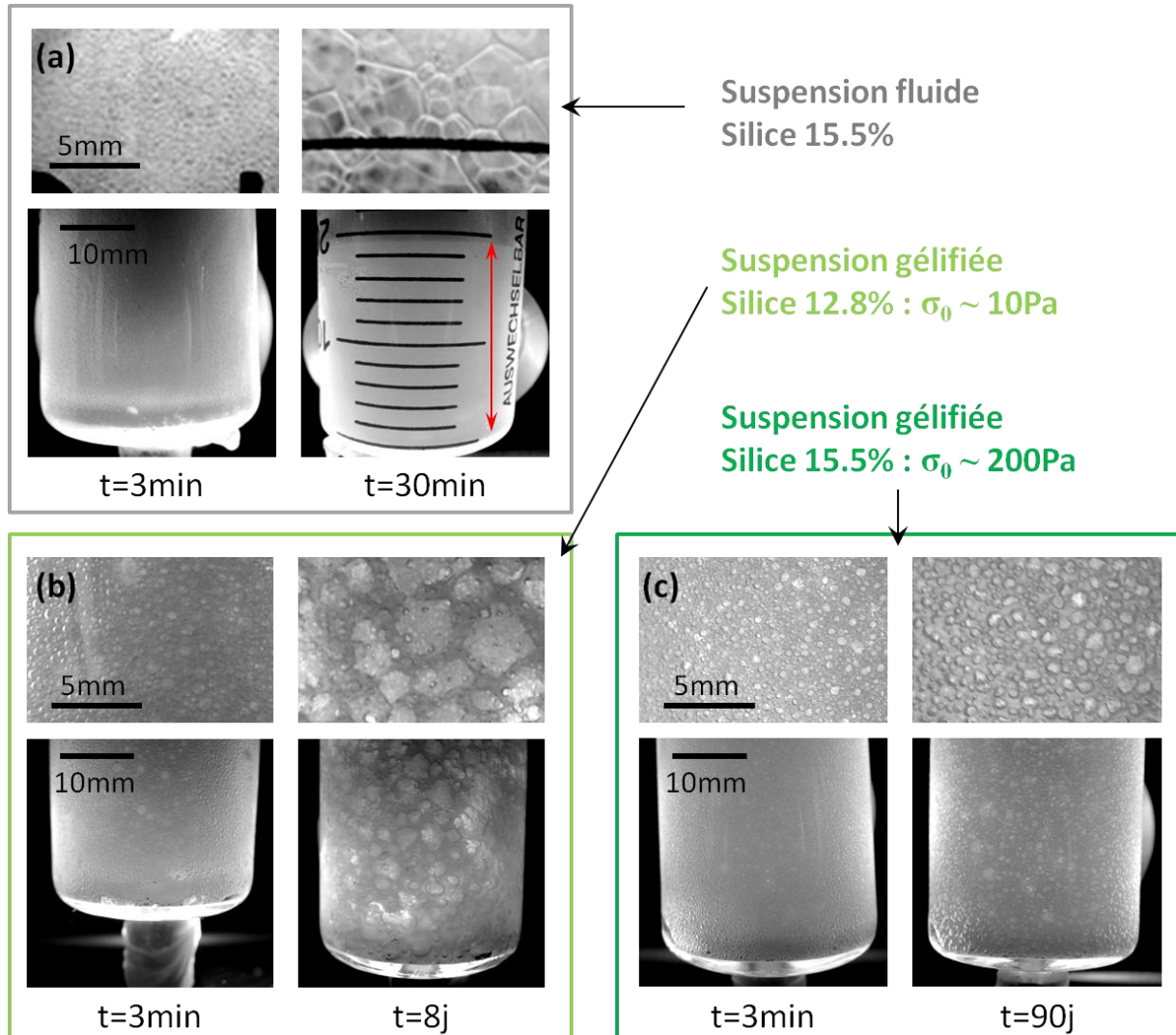


Figure 4-8 : photographies de mousses de PEI/silice à différents temps de vieillissement et pour différentes formulations : (a) mousse de suspension non gélifiée de PEI/Silice à 15,5% en silice (pH=10, $\phi_a = 88\%$), (b) mousse de gel de PEI/Silice à 12,8% en silice (pH=12, $\phi_a = 84\%$), et (c) mousse de gel de PEI/Silice à 15,5% en silice (pH=12, $\phi_a = 68\%$). Pour chaque cadre, les photos de la ligne supérieure sont des zooms pour évaluer la taille des bulles, et les photos de la ligne inférieure montrent le fond de la colonne de mousse pour observer le drainage. La flèche rouge dans le cadre (a) aide à distinguer la hauteur de liquide drainé à 30min.

On voit nettement Figure 4-8a que la mousse de suspension non gélifiée n'est pas stable. En 30min, une grande partie du liquide a drainé et la taille des bulles a fortement augmenté. La mousse subit donc un drainage et un mûrissement rapide, mais également de la coalescence comme en atteste la forte diminution du volume de mousse (non visible ici).

En revanche, pour les mousses de gel à 12,8 et 15,5% en silice (Figure 4-8b et c), il n'y a pas de liquide accumulé en fond de colonne sur toute la durée d'observation. Il n'y a donc pas du tout de drainage dans les deux mousses. Leur volume reste par ailleurs maximal (non

visible ici). Par contre, la taille des bulles évolue, et bien plus rapidement et fortement dans la mousse de gel à 12,8% en silice (Figure 4-8b).

On reporte Figure 4-9 l'évolution du diamètre moyen des bulles en fonction du temps pour chacune des mousses. Le diamètre initial est de l'ordre de 250µm pour chacune des mousses.

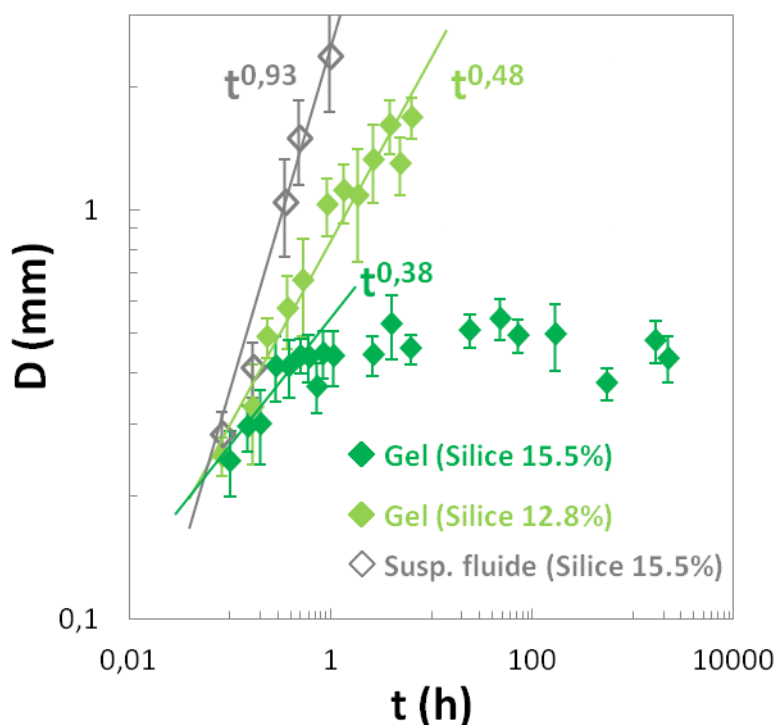


Figure 4-9 : évolution du diamètre moyen des bulles pour les mousses faites à partir de gels de PEI/Silice, à 12,8% (pH=12, $\phi_a = 84\%$) et 15,5% (pH=12, $\phi_a = 68\%$) et une mousse faite d'une suspension non gélifiée de PEI/Silice à 15,5% (pH=10, $\phi_a = 88\%$). Les droites indiquent des modélisations en loi de puissance.

Bien que les fractions liquides des mousses ne soient pas équivalentes, on peut tout de même constater de nettes différences de cinétique de croissance des bulles. Pour la mousse non gélifiée, la croissance des bulles est très rapide, avec une loi proche de $t^{0,9}$. Cette cinétique est bien plus rapide que celle attendue pour le mûrissement dans la limite des mousses humides. Cela n'est pas surprenant car dans cette mousse le drainage est très rapide, et les bulles peu stables. Cette croissance de bulle inclut très probablement des événements de coalescence.

Pour la mousse de gel à 12,8% en silice, où il n'y a pas de drainage la croissance est plus lente, proche de $t^{0,5}$. Cependant, au bout de 1h30, on observe une déstabilisation des bulles, visible Figure 4-8b par la présence de « trous » dans le gel. C'est pourquoi à partir de cet endroit, on ne reporte plus la taille des bulles, bien que comme on l'a vu, la structure poreuse existe encore après 8j (Figure 4-8b).

Dans le cas de la mousse de gel à 15,5%, où il n'y a ni drainage ni coalescence, on observe une courte phase de croissance des bulles, entre $t^{0,3}$ et $t^{0,4}$, proche d'une cinétique de mûrissement pour une mousse très humide. Puis la taille des bulles se stabilisent, au bout de 1h environ, à un diamètre autour de 450µm.

Afin de comprendre ces différences de stabilités, comparons le seuil des gels aux critères 4-1 et 4-2 :

Pour la **mousse de gel à 12,8%** en silice, $\sigma_0 = 10\text{Pa}$. A l'instant initial où la taille moyenne des bulles est $D_0 \sim 250\mu\text{m}$, le gradient de pression hydrostatique vaut donc $\Delta P_{hyd} \sim 1,3\text{Pa} < \sigma_0$. Le seuil est donc suffisant pour bloquer le drainage. En revanche, calculons la pression de Laplace, sachant que la mousse est plutôt humide ($\phi_a = 84\%$) et donc que la courbure des interfaces est proche de celle des bulles. En prenant pour la tension de surface $\gamma = 40\text{mN/m}$ (valeur pour le $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ à CMC^[168], celui-ci étant introduit à 16,5 CMC), on obtient $\Delta P_{cap} \sim 2\gamma/R_0 \sim 640\text{Pa} \gg \sigma_0$. A l'instant initial, le seuil est donc très insuffisant pour s'opposer à la pression de Laplace, et la mousse mûrit. La taille des bulles croît, ce qui fait diminuer la pression de Laplace : le mûrissement devrait donc s'arrêter lorsque la taille des bulles est telle que $\Delta P_{cap} \sim \sigma_0$, soit $R \sim 2\gamma/\sigma_0$. Cela prévoit un diamètre d'équilibre de l'ordre de 8mm. Or on constate que la mousse se déstabilise bien avant que les bulles n'atteignent cette taille, notamment avec l'apparition de trous au bout de 1h environ. La taille moyenne des bulles est alors proche de 1mm. On peut déjà remarquer que pour des bulles de 1mm, $\Delta P_{hyd} \sim 10\text{Pa} \sim \sigma_0$: la pression hydrostatique se rapproche du seuil. Guillermic *et al.* ont déjà constaté que le mûrissement peut réenclencher l'écoulement auparavant bloqué d'un fluide à seuil dans une mousse^[81]. Cependant, on rappelle que l'on n'observe pas de liquide en fond de colonne. La déstabilisation de la mousse n'est donc pas due à une reprise du drainage. Il est probable en revanche que le fort mûrissement induise des réarrangements locaux, qui finissent par déstabiliser les films.

Dans cette mousse, le seuil du gel est suffisant pour bloquer le drainage mais insuffisant pour bloquer le mûrissement. Cela aboutit à la déstabilisation de la mousse.

Voyons à présent ce que l'on obtient pour la **mousse de gel à 15,5%** en silice, dont le seuil est plus élevé : $\sigma_0 = 200\text{Pa}$. La taille moyenne des bulles initiale étant la même que précédemment, on a également à l'instant initial $\Delta P_{hyd} \sim 1,3\text{Pa} \ll \sigma_0$, donc blocage du drainage, et $\Delta P_{cap} \sim 640\text{Pa} > \sigma_0$. Le seuil est donc initialement insuffisant pour s'opposer au mûrissement. Mais celui-ci devrait cette fois s'arrêter pour une taille de bulles $R \sim 2\gamma/\sigma_0 \sim 400\mu\text{m}$. Cette valeur est en excellent accord avec la taille d'équilibre observée expérimentalement Figure 4-9. D'autre part, on peut vérifier que pour cette taille de bulle, la contrainte hydrostatique est toujours bien en dessous du seuil.

Dans cette mousse, le seuil du gel permet donc de bloquer complètement le drainage et le mûrissement. La mousse est ultra-stable. On peut même la faire sécher telle qu'elle à l'air pour obtenir un matériau poreux (Figure 4-10).

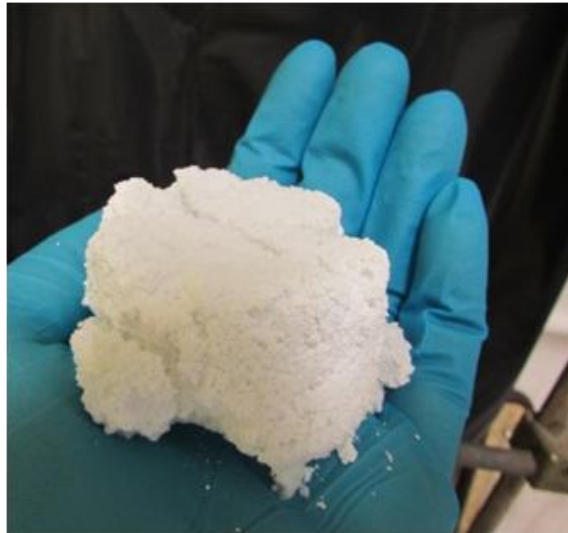


Figure 4-10 : photographie d'un bloc séché de mousse de gel PEI/Silice à 15,5% en silice.

Cette étude montre qu'il est finalement primordial pour la stabilité globale de la mousse d'avoir un seuil capable de bloquer à la fois le drainage et le mûrissement. Or d'après les exemples ci-dessus, cela implique des seuils de l'ordre de la centaine de Pascals, qui comme on l'a vu au 4.3, limitent la fraction d'air des mousses.

Comme dans les chapitres précédents, nous proposons de voir s'il est possible d'améliorer la fraction d'air en réalisant un moussage séquencé.

4.5 Moussage séquencé et discussion

Nous proposons dans cette partie de réaliser le moussage en deux étapes :

- 1) Moussage d'une suspension de PEI/Silice, contenant le tensioactif, mais à $\text{pH}=10$, c'est-à-dire que l'on n'a pas ajouté la solution de NaOH. La suspension n'est donc pas gélifiée.
- 2) Ajout de la solution de NaOH, pour aller à $\text{pH}>11$, tout en mixant pour homogénéiser. Une fois au repos la suspension peut gélifier.

Nous utilisons la formulation du gel à 15,5% en silice décrite au paragraphe 4.2.3, dont on sait qu'il donne un seuil (200Pa) capable de rendre la mousse ultra-stable.

La Figure 4-11a donne les fractions d'air en fonction du temps de moussage, dans le cas d'un moussage direct (comme au paragraphe 4.3), et dans le cas d'un moussage séquencé. L'expérience est réalisée pour deux concentrations en tensioactif $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$: 1,65g/L (Figure 4-11a), et 3,3g/L (Figure 4-11b).

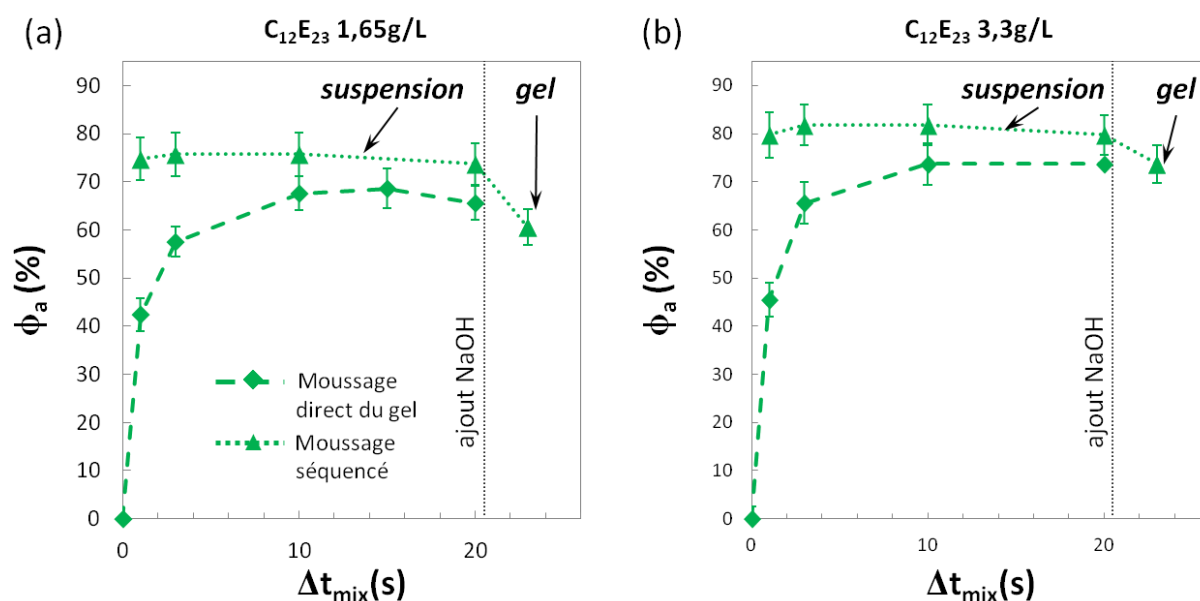


Figure 4-11 : évolution de la fraction d'air en fonction du temps de moussage, dans le cas d'un moussage direct du gel (comme au paragraphe 4.3) (\blacklozenge), et dans le cas d'un moussage séquenté (\blacktriangle) pour une concentration en tensioactif $C_{12}E_{23}$ de (a) 1.65g/L et (b) 3,3g/L. Dans le cas séquenté, l'ajout de solution de NaOH pour gélifier a lieu au bout de 20min de mixage.

On constate pour les deux expériences que, avec un moussage séquenté où l'on commence par mousser une suspension fluide, la fraction d'air atteint quasi-instantanément sa valeur maximale : 75% avec le $C_{12}E_{23}$ à 1,65g/L, et 80% avec le $C_{12}E_{23}$ à 3,3g/L. Cette valeur est par ailleurs légèrement plus élevée que la fraction maximale atteinte en moussant directement le gel, respectivement de 68% et 74%. Cela est cohérent avec les observations du paragraphe 4.3 : plus le seuil est élevé, plus la moussabilité est faible.

Cependant, dès l'ajout à $\Delta t_{mix} = 20$ min de la solution de NaOH pour gélifier la suspension, on observe que la mousse s'effondre légèrement. Une mesure de la fraction d'air à $\Delta t_{mix} = 23$ min révèle que celle-ci est retombée à une valeur proche de celle obtenue pour le moussage direct du gel.

Le séquençage ne permet donc finalement pas d'augmenter la fraction d'air finale de la mousse. Il permet par contre un moussage plus rapide. En effet, on peut former la pré-mousse de suspension en 2min, puis la gélifier en 1min, réduisant le temps de moussage total d'un facteur 3 par rapport au moussage direct du gel (environ 10min). Augmenter la concentration en tensioactif permet en revanche d'augmenter légèrement la fraction d'air finale : 74% avec le $C_{12}E_{23}$ à 3,3g/L, contre 68% maximum avec le $C_{12}E_{23}$ à 1,65g/L (Figure 4-11b).

Ici encore, le fait que la fraction d'air chute après ajout de la base montre que la mousse gélifiée se déstabilise partiellement au mixage. Pourtant, contrairement au gel PVA/Borax, cette fois le gel est rhéo-fluidifiant pendant le mixage. Le mécanisme est donc probablement encore différent.

Pour tenter de le comprendre, nous avons pensé réaliser des expériences d'élongation de film de gel PEI/Silice avec notre montage d'anneaux, mais à cette échelle macroscopique, les films se sont révélés très instables. Il n'a pas été possible de réaliser des analyses systématiques durant l'élongation comme au paragraphe 3.4.3. Cependant, la Figure 4-12a donne des indices sur la structure des films dans le gel. En effet, lorsqu'on parvient à former un film, celui-ci est translucide tandis que le gel est opaque, donc probablement très mince et essentiellement constitué d'eau et de tensioactif. Le gel reste dans le ménisque au niveau des anneaux. Une élongation a pu être filmée Figure 4-12b. Le film, très instable, se rompt quasi instantanément, tandis que le gel ne semble subir aucune déformation.

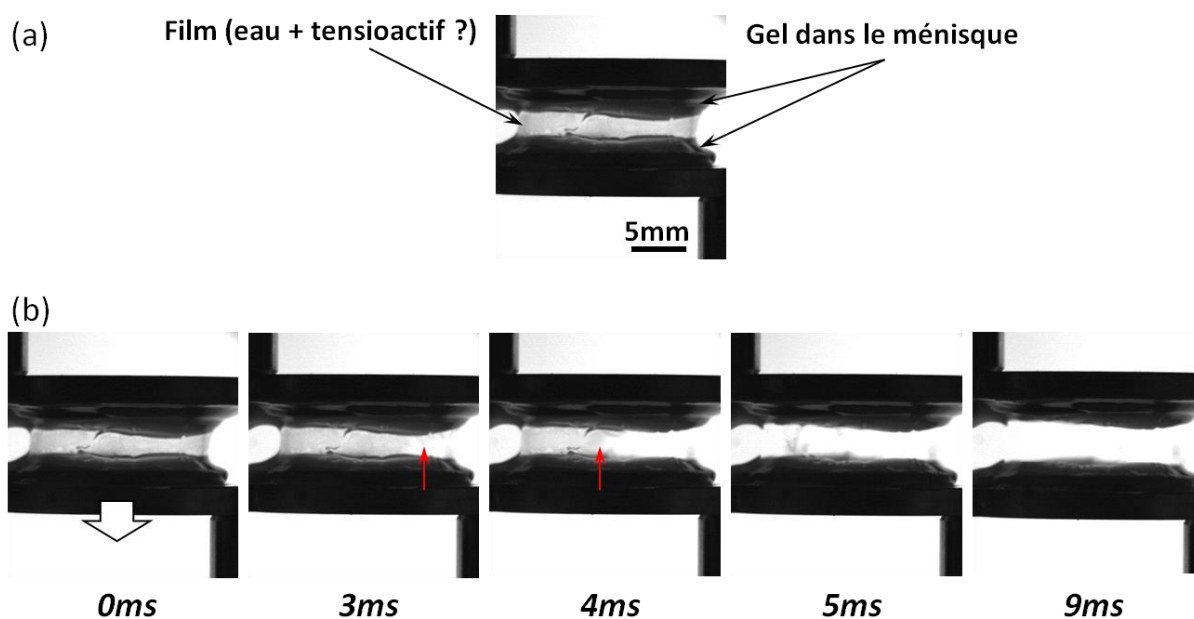


Figure 4-12 : (a) photographie d'un film obtenu à partir de gel PEI/silice (silice 15.5%, $C_{12}E_{23}$ 1,65g/L) avec le montage d'anneaux. Le gel opaque est visible au niveau des ménisques aux joints avec les anneaux. La partie centrale translucide semble très fine et très instable. (b) photographies en fonction du temps du film en élongation. Les flèches rouges indiquent la rupture du film dans la zone centrale.

On sait que ce système ne mousse qu'en présence de tensioactif. Cette expérience laisse donc soupçonner que, dans la mousse, les bulles sont stabilisées par du tensioactif adsorbé à l'interface eau-air d'une mince couche d'eau. Le gel quant à lui stabilise le tout parce qu'il fige la structure adjacente.

Ainsi lors du moussage, tant que la suspension de silice n'est pas gélifiée, le tensioactif est mobile, disponible pour s'adsorber et se désorber dynamiquement aux interfaces, et les stabiliser durant leur déformation. Mais dès que l'on déclenche la gélification, la majeure partie du tensioactif se retrouve piégé dans la matrice gélifiée ce qui réduit fortement les amphiphiles disponibles pour stabiliser dynamiquement les interfaces. Cela peut expliquer que la fraction d'air soit limitée dans ce système, et qu'elle puisse être légèrement améliorée lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré une stratégie de stabilisation de mousse par la présence dans la phase continue d'un gel colloïdal, capable de bloquer complètement le drainage et le mûrissement.

Ce gel est obtenu à partir d'une suspension concentrée de particules de silice, sur lesquelles on adsorbe du poly(éthylèneimine) ou PEI. Cela permet de contrôler les interactions entre particules de silice par le pH. En effet, à $\text{pH} < 10$ le PEI est chargé et gonflé par l'eau et les particules de silice sont répulsives : la suspension est donc fluide. En passant à $\text{pH} > 11$, le PEI se neutralise et s'effondre sur les particules, celles-ci deviennent attractives, s'agrègent et forment un réseau percolé : on obtient alors un gel. Ce gel est réversible : s'il est cisailé au-delà d'une certaine contrainte σ_0 , le réseau d'agrégats cède et le gel s'écoule, mais si on stoppe le cisaillement, le réseau se régénère et l'écoulement cesse. Un tel comportement s'apparente à celui d'un fluide à seuil, où σ_0 est la contrainte seuil. La valeur du seuil peut être notamment contrôlée par la concentration en silice : plus la suspension est concentrée, plus le seuil est élevé.

Nous montrons alors que, en mixant directement un tel gel en présence d'un tensioactif, on peut générer des mousses. En effet, sous cisaillement dans le mixeur, le gel se fluidifie et on parvient à incorporer des bulles. Puis, en étudiant la stabilité des mousses obtenues, nous vérifions que si le seuil est supérieur au gradient de pression hydrostatique et à la pression de Laplace, le drainage et le mûrissement sont bel et bien stoppés. Cela implique d'obtenir des valeurs de seuil de l'ordre de 100 Pa. Or, pour un même cisaillement, la fraction d'air diminue rapidement avec le seuil du gel. Il faut donc faire un compromis entre la fraction d'air et une valeur de seuil suffisante pour stabiliser la mousse.

Enfin, nous avons pu noter que le séquençage du moussage – mousser la suspension de silice à l'état fluide dans une première étape, et gélifier ensuite – ne permet pas d'améliorer la fraction d'air, car la mousse s'effondre partiellement après gélification. Le séquençage permet en revanche de réduire le temps de moussage, et la fraction d'air peut être légèrement améliorée en jouant sur la quantité de tensioactif.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons cherché à générer des mousses très stables en utilisant des fluides complexes, dont les propriétés rhéologiques permettent de s'opposer de manière efficace aux mécanismes de déstabilisation des mousses, rappelés au Chapitre 1 : la coalescence, le mûrissement, et le drainage.

Au Chapitre 2, le fluide est une suspension d'agrégats hydrophobes, obtenus par mélanges de particules de latex chargées négativement avec un tensioactif de charge opposée. Ces agrégats peuvent former des *assemblages rigides percolés* autour des bulles et dans la phase continue qui stabilisent les bulles pendant des mois. Au Chapitre 3, on utilise un *fluide viscoélastique* issu de la réticulation réversible d'un polymère hydrosoluble, le poly(vinyl alcool) (PVA), par le Borax. La mousse est alors fortement stabilisée (des semaines) vis-à-vis du drainage grâce à la grande viscosité du *réseau* de chaînes polymère dans le volume et aux interfaces. Au Chapitre 4 enfin, le système moussé est une suspension concentrée de silice recouverte de poly(éthylénimine) (PEI). A pH basique et au repos, une telle suspension forme spontanément un *gel colloïdal*, mais ce gel peut être fluidifié sous fort cisaillement, ce qui permet son moussage. Il se comporte donc comme un *fluide à seuil*. Si ce seuil est suffisamment élevé, il inhibe complètement le drainage et le mûrissement, rendant la mousse ultra-stable.

A travers ces systèmes nous avons finalement exploité une stratégie commune qui est la formation d'un *réseau* dans la phase continue, de préférence contigu aux interfaces, mettant en jeu des interactions physiques. On parle de *gel physique*. Ces interactions doivent être suffisamment fortes pour figer le fluide vis-à-vis des mécanismes de vieillissement de la mousse, mais réversibles de sorte à garder la possibilité de mixer et manipuler cette mousse. De telles interactions ont été obtenues tantôt grâce à l'agrégation de particules, organiques dans le cas des mélanges latex/tensioactif, ou inorganiques dans le cas des mélanges PEI/silice, tantôt grâce à la réticulation réversible de chaînes de polymère pour les mélanges PVA/Borax. Dans ce dernier cas, la réticulation est même *thermoréversible*, ce qui autorise que le réseau relaxe aux temps longs, où le fluide est alors dominé par son caractère visqueux. Le drainage est fortement ralenti mais ne peut être supprimé, de même que le mûrissement. Dans le cas des particules en revanche, le réseau peut avoir une élasticité permanente capable de bloquer tant le drainage que le mûrissement.

La formation de ces gels doit être suffisamment rapide pour stabiliser les bulles dès leur génération. Or cela implique que le moussage s'effectue donc systématiquement sur des systèmes très visqueux, voire viscoélastiques, rendant l'incorporation d'air difficile et coûteuse en énergie comparée aux solutions de tensioactifs classiques. Dans le cas des agrégats de particules de latex, un moussage main est totalement inefficace. La mousse n'est obtenue qu'à condition d'utiliser un mixeur rotor-stator à haut cisaillement, probablement du fait qu'il faut commencer par diviser les agrégats pour que ceux-ci stabilisent les bulles. Dans le cas des mélanges PVA/Borax, le caractère viscoélastique rend le moussage direct du gel inefficace. On peut néanmoins contourner le problème en réalisant un moussage séquentiel : on moussé d'abord une solution de PVA, qui à faible masse molaire est un bon amphiphile et donne des solutions peu visqueuses, et on ajoute ensuite le réticulant Borax tout en homogénéisant pour stabiliser. On montre cependant que si la mousse est trop réticulée, celle-ci s'effondre sous mixage et on est ramené au problème du moussage direct du gel. Enfin, deux éléments nuancent le cas du moussage avec le gel colloïdal PEI/Silice. D'une part, il faut introduire un tensioactif pour jouer le rôle de moussant, car le gel colloïdal ne mousse pas même à fort cisaillement. D'autre part, le moussage direct du gel est possible grâce au caractère rhéo-fluidifiant du gel au-delà du seuil d'écoulement. Cependant on constate que, en dépit de la rhéo-fluidification, plus le mélange PEI/silice donne un gel fort et donc stabilisant, plus la fraction d'air obtenue est faible. En outre, dans ce cas, le séquençage ne permet pas de pallier au problème. En effet, on obtient bien de meilleures fractions d'air en démarrant à pH faible où la suspension PEI/Silice est fluide, mais dès ajout de base pour être en condition de gel, on retombe à une fraction d'air équivalente à celle d'un moussage non séquentiel. Une partie de la mousse s'est effondrée.

Ainsi, les systèmes gélifiés PVA/Borax et PEI/silice, pourtant très différents, illustrent un problème équivalent : il est difficile de les faire mousser directement, et s'il on y parvient, les mousses obtenues peuvent être instables au mixage. Dans les deux cas, on peut se demander alors où se situe le phénomène physique qui impose ces limitations. Est-ce un problème de capacité du système à stabiliser les *interfaces* pour générer les bulles et s'adapter à leurs réarrangements lors du mixage de la mousse ? Ou est-ce davantage un problème de rhéologie de *volume* du fluide pour se cisailier/s'étirer lors de la génération de bulle et se déformer sans céder lorsque celles-ci sont mixées ?

S'attaquer à ce problème dans les mousses est difficile étant donné l'interdépendance entre sa rhéologie et les écoulements complexes dans le mixeur. Des expériences modèles sont nécessaires pour découpler les phénomènes. Nous avons tenté d'obtenir des éléments en mimant une elongation de bulle. Nous avons observé que dans le système PVA/Borax, les films fortement gélifiés se déchirent comme des membranes élastiques, rappelant la propagation de rupture dans les réseaux viscoélastiques. L'elongation du film ne s'apparente alors plus à un problème de création d'interface avec intervention d'un amphiphile. Dans le cas du système PEI/silice, il semble en revanche que l'elongation du film ne sollicite pas le gel qui reste dans les ménisques. On étire seulement un film qui semble essentiellement

constitué d'eau et de tensioactif, et se montre très instable. Cette instabilité pourrait alors s'expliquer par une faible disponibilité du tensioactif piégé dans le gel.

Ce travail montre qu'on peut donc préparer des mousses ultra-stables en utilisant des fluides complexes, moyennant d'adapter le procédé de moussage. On retiendra la stratégie de séquençage qui consiste à entraîner l'air au moment où le système est encore fluide et moussant, puis déclencher la stabilisation.

Il reste encore beaucoup à comprendre sur le moussage des fluides complexes. La problématique de *l'entraînement d'air* dans les fluides très visqueux ou les fluides à seuil par exemple reste une importante question pour de nombreux procédés industriels (matériaux de construction, mousses de bitumes, ...). Un autre challenge, qui concerne également l'élaboration de nombreux produits moussés, est la maîtrise du *mélange* des mousses à d'autres fluides, dans laquelle les questions de stabilité et d'homogénéisation de la mousse vont ressurgir.

Annexes

A1. Expression générale de la perméabilité

On cherche une expression de la perméabilité K d'une mousse dans le cadre des hypothèses données en 1.3.1. Pour cela, on se ramène à un élément de mousse constitué d'un bord de Plateau (ou canal), de volume $\delta_a r^2 L = v_c$, et d'un quart de nœud à chaque extrémité, de volume $\frac{\delta_n r^3}{4} + \frac{\delta_n r^3}{4} = v'_n$, faisant un angle θ avec la verticale.

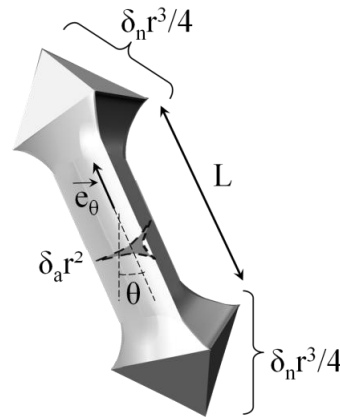


Figure 0-1 : schéma d'un élément de mousse constitué d'un bord de Plateau, ou canal, avec à chaque extrémité un quart de nœud, faisant un angle θ avec la verticale. La section du bord de Plateau est $\delta_a r^2$, avec r son rayon de courbure, et son volume est donc $v_c = \delta_a r^2 L$, et les deux quarts de nœuds ont un volume $2\delta_n r^3/4 = v'_n$.

On applique l'équation de Navier-Stokes sur cet élément dans le référentiel terrestre. L'écoulement étant supposé à très bas Reynolds, on néglige tous les termes inertiels. Le problème se simplifie donc en un équilibre entre gradient de pression, et force visqueuse :

$$\int_{v_c+v'_n} (-\vec{\nabla}_m(P_m) + \rho_l \vec{g}) dv = - \int_{v_c+v'_n} \eta \vec{\nabla}_m^2 \vec{u}_m dv \quad 0-1$$

L'indice m désigne des grandeurs et opérateurs locaux microscopiques. Dans l'équation suivante, on a décomposé le terme de droite en la dissipation dans les nœuds (1^{er} terme), et la dissipation dans les canaux perpendiculairement au canal (2^e terme) et parallèlement au canal (3^e terme) :

$$\int_{v_c+v'_n} (-\vec{\nabla}_m(P_m) + \rho_l \vec{g}) dv = -\eta \left(\begin{aligned} & \int_{v'_n} \vec{\nabla}_m^2 \vec{u}_m dv \\ & + \int_{v_c} \vec{\nabla}_{m\perp}^2 \vec{u}_m dv \\ & + \int_{v_c} \vec{\nabla}_{m\parallel}^2 \vec{u}_m dv \end{aligned} \right) \quad 0-2$$

En projetant sur la direction θ de vecteur unitaire \vec{e}_θ . Le terme de gauche devient :

$$\int_{v_c+v'_n} \vec{e}_\theta \cdot (-\vec{\nabla}_m(P_m) + \rho_l \vec{g}) dv = (v_c + v'_n) \vec{e}_\theta \cdot \vec{g} = -(v_c + v'_n) g \cos \theta \quad 0-3$$

où l'on désigne par \vec{g} le gradient de pression macroscopique moteur de l'écoulement, orienté vers le bas.

$$(v_c + v'_n) g \cos \theta = \eta \left(\begin{aligned} & \int_{v'_n} \vec{e}_\theta \cdot \vec{\nabla}_m^2 \vec{u}_m dv \\ & + \int_{v_c} \vec{e}_\theta \cdot \vec{\nabla}_{m\perp}^2 \vec{u}_m dv \\ & + \int_{v_c} \vec{e}_\theta \cdot \vec{\nabla}_{m\parallel}^2 \vec{u}_m dv \end{aligned} \right) \quad 0-4$$

Pour adimensionner cette équation, on divise \vec{u}_m par u_θ la vitesse moyenne du fluide selon la direction θ , v_c par $\delta_a r^2 L$ et v'_n par $\delta_n r^3 / 2$. Pour le Laplacien dans le canal, les composantes perpendiculaire et parallèles au canal ont respectivement les échelles caractéristiques r^2 et L^2 . On obtient :

$$(v_c + v'_n) g \cos \theta = \eta u_\theta \left(\begin{aligned} & \frac{\delta_n r^3}{2 r^2} \int_{2v'_n/\delta_n r^3} \vec{e}_\theta \cdot r^2 \vec{\nabla}_m^2 \frac{\vec{u}_m}{u_\theta} \frac{2 dv}{\delta_n r^3} \\ & + \frac{\delta_a r^2 L}{r^2} \int_{v_c/\delta_a r^2 L} \vec{e}_\theta \cdot r^2 \vec{\nabla}_{m\perp}^2 \frac{\vec{u}_m}{u_\theta} \frac{dv}{\delta_a r^2 L} \\ & + \frac{\delta_a r^2 L}{L^2} \int_{v_c/\delta_a r^2 L} \vec{e}_\theta \cdot L^2 \vec{\nabla}_{m\parallel}^2 \frac{\vec{u}_m}{u_\theta} \frac{dv}{\delta_a r^2 L} \end{aligned} \right) \quad 0-5$$

L'accent \sim désigne désormais les termes adimensionnés :

$$(v_c + v'_n) g \cos \theta = \eta u_\theta \left(\begin{aligned} & \frac{\delta_n r}{2} \int_{\tilde{v}'_n} \vec{e}_\theta \cdot \tilde{\nabla}_m^2 \vec{\tilde{u}}_m d\tilde{v} \\ & + \delta_a L \int_{\tilde{v}_c} \vec{e}_\theta \cdot \tilde{\nabla}_{m\perp}^2 \vec{\tilde{u}}_m d\tilde{v} \\ & + \frac{\delta_a r^2}{L} \int_{\tilde{v}_c} \vec{e}_\theta \cdot \tilde{\nabla}_{m\parallel}^2 \vec{\tilde{u}}_m d\tilde{v} \end{aligned} \right) \quad 0-6$$

On moyenne sur toutes les directions θ : $\langle \cos \theta \rangle_\theta = \int_0^1 \cos^2 \theta d(\cos \theta) = \frac{1}{3}$, et on note $u = \langle u_\theta \rangle_\theta$.

On désigne par ailleurs les trois intégrales sans dimension du terme de droite par I_n , $I_{c\perp}$ et $I_{c\parallel}$. Elles représentent la dissipation respectivement dans les nœuds, et dans les canaux perpendiculairement à leur axe, et dans les canaux parallèlement à leur axe.

$$(v_c + v'_n) \frac{G}{3} = \eta u \left(\frac{\delta_n r}{2} \mathbf{I}_n + \delta_a L \mathbf{I}_{c\perp} + \frac{\delta_a r^2}{L} \mathbf{I}_{c\parallel} \right) \quad 0-7$$

Pour des mousses sèches : $\frac{r}{L} \simeq \left(\frac{\phi_l}{\delta_\phi} \right)^{1/2}$, et pour une cellule de Kelvin, qui contient 12 canaux complets et 12 demi-nœuds : $\phi_l = \frac{12(v_c + v'_n)}{V_K} = \frac{12(v_c + v'_n)}{8\sqrt{2}L^3}$. On a donc :

$$L^3 \phi_l \frac{2\sqrt{2}G}{3} \simeq \eta u L \left(\frac{\delta_n}{2} \left(\frac{\phi_l}{\delta_\phi} \right)^{1/2} \mathbf{I}_n + \delta_a \mathbf{I}_{c\perp} + \delta_a \frac{\phi_l}{\delta_\phi} \mathbf{I}_{c\parallel} \right) \quad 0-8$$

D'où l'on tire u pour se ramener à la loi de Darcy :

$$u \simeq \frac{G}{\eta} \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\delta_\phi L^2}{\delta_a} \frac{1}{\left(\frac{\delta_n \delta_\phi^{1/2}}{2\delta_a} \frac{\mathbf{I}_n}{\phi_l^{1/2}} + \delta_\phi \frac{\mathbf{I}_{c\perp}}{\phi_l} + \mathbf{I}_{c\parallel} \right)} \quad 0-9$$

Par définition : $\delta_\phi = \frac{3\delta_a}{2\sqrt{2}}$, d'où l'expression générale de la perméabilité :

$$K \simeq \frac{L^2}{3} \frac{1}{\left(\frac{\delta_n \delta_\phi^{1/2}}{2\delta_a} \frac{\mathbf{I}_n}{\phi_l^{1/2}} + \delta_\phi \frac{\mathbf{I}_{c\perp}}{\phi_l} + \mathbf{I}_{c\parallel} \right)} \quad 0-10$$

Comme la longueur des canaux est grande devant leur épaisseur ($L \gg r$), les variations de vitesses sont beaucoup plus grande selon les directions perpendiculaires à leur axe que selon les directions parallèle à leur axe, et $\mathbf{I}_{c\parallel}$ est négligeable. On obtient :

$$K \simeq \frac{L^2}{3} \frac{1}{\left(\frac{\delta_n \delta_\phi^{1/2}}{2\delta_a} \frac{\mathbf{I}_n}{\phi_l^{1/2}} + \delta_\phi \frac{\mathbf{I}_{c\perp}}{\phi_l} \right)} \quad 0-11$$

A2. Equations de drainage généralisées

L'équation de drainage décrit l'évolution spatio-temporelle de la fraction liquide dans une mousse. Elle est issue de l'équation de conservation de la masse, et de la loi de Darcy, contenant l'expression de la perméabilité de la mousse.

L'équation de conservation de la masse s'écrit avec ϕ_l comme :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \nabla(\phi_l \vec{u}) = 0 \quad 0-12$$

\vec{u} est donnée par la loi de Darcy :

$$\vec{u} = \frac{\rho_l \vec{g}}{\eta} K(\phi_l) + \frac{\gamma \delta_\phi^{1/2}}{L \eta} K(\phi_l) \vec{\nabla}(\phi_l^{-1/2}) \quad 0-13$$

En combinant 0-12 et 0-13, et la propriété $\phi_l \vec{\nabla}(\phi_l^{-1/2}) = -\vec{\nabla}(\phi_l^{1/2})$, on obtient l'équation de drainage généralisée :

$$\eta \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \rho_l \vec{g} \cdot \vec{\nabla} (K(\phi_l) \phi_l) - \frac{\gamma \delta_\phi^{1/2}}{L} \vec{\nabla} \cdot (K(\phi_l) \vec{\nabla} (\phi_l^{1/2})) = 0 \quad 0-14$$

On peut maintenant expliciter selon les cas limite définis précédemment (en projetant également selon l'axe vertical \vec{z} pointant vers la direction de la gravité)

Pour le **régime dominé par les canaux – interfaces rigides** :

$$\eta \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l g K_{c0} L^2 \phi_l^2 - \frac{\gamma \delta_\phi^{1/2} K_{c0} L}{3} \frac{\partial \phi_l^{3/2}}{\partial z} \right) = 0 \quad 0-15$$

Cette équation peut être adimensionnée en posant $\tilde{\phi}_l = \phi_l / \phi_{l*}$, $\tilde{z} = (z/z_*) \phi_{l*}^{1/2}$, et $\tilde{t} = (t/t_*) \phi_{l*}^{3/2}$ avec :

$$\phi_{l*} = \left(\frac{\delta_\phi^{1/2} \gamma}{(\rho_l g)^2 K_{c0} L^3} \right)^{2/5} \quad z_* = \frac{\delta_\phi^{1/2} \gamma}{\rho_l g L} \quad t_* = \frac{\eta \delta_\phi^{1/2} \gamma}{(\rho_l g)^2 K_{c0} L^3} \quad 0-16$$

On obtient :

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_l}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\tilde{\phi}_l^2 - \frac{1}{3} \frac{\partial \tilde{\phi}_l}{\partial \tilde{z}} \right) = 0 \quad 0-17$$

Pour le **régime dominé par les nœuds – interfaces fluides** :

$$\eta \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l g K_{n0} L^2 \phi_l^{3/2} - \frac{\gamma \delta_\phi^{1/2} K_{c0} L}{2} \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \right) = 0 \quad 0-18$$

De même, l'équation peut être adimensionnée en posant cette fois :

$$\phi_{l*} = \left(\frac{\delta_\phi^{1/2} \gamma}{(\rho_l g)^2 K_{n0} L^3} \right)^{1/2} \quad z_* = \frac{\delta_\phi^{1/2} \gamma}{\rho_l g L} \quad t_* = \frac{\eta \delta_\phi^{1/2} \gamma}{(\rho_l g)^2 K_{n0} L^3} \quad 0-19$$

On obtient :

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_l}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\tilde{\phi}_l^{3/2} - \frac{1}{2} \frac{\partial \tilde{\phi}_l}{\partial \tilde{z}} \right) = 0 \quad 0-20$$

On voit qu'on fait apparaître dans les expressions 0-16 et 0-19 une longueur z_* et un temps caractéristiques t_* qui sont les mêmes dans les deux régimes.

Nomenclature

a	Diamètre au pincement d'un film en forme de caténoïde	104
A	Aire de l'interface	104
b	Taille d'un monomère	101
Bo	Nombre adimensionné de Boussinesq : $Bo = \eta_s / \eta r$	12
C	Concentration en volume d'une espèce	12
C^*	Concentration de recouvrement critique	72
\mathcal{C}	Courbure d'une interface	13
d	Diamètre d'une particule	19
D	Diamètre d'une bulle	19
DP	Degré de polymérisation du polymère	98
\mathcal{D}_g	Coefficient de diffusion du gaz dans la phase aqueuse	21
\mathcal{D}_g^{eff}	Coefficient de diffusion effectif du gaz dans la phase aqueuse	22
e	Épaisseur d'un film mince	14
E_s	Module élastique de compression de surface	13
\mathcal{E}	Taux de dissipation d'énergie par unité de masse	63
\vec{g}	Accélération de la pesanteur. $g \simeq 9,81 \text{ m.s}^{-2}$	
\vec{G}	Gradient de pression macroscopique dans la mousse	24
G	Module de cisaillement en volume	40
G'	Partie réelle du module de cisaillement complexe, ou module élastique	74
G''	Partie imaginaire du module de cisaillement complexe, ou module visqueux	74
h	Ecartement imposé entre les anneaux	104
$I_n I_{c\perp} I_{c\parallel}$	Intégrales adimensionnées de dissipation visqueuses dans, respectivement, les nœuds de la mousse, dans les canaux dans la direction transverse, et dans les canaux dans la direction longitudinale	25
k_B	Constante de Boltzmann : $k_B \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	
k_H	Constante de Henry du gaz	21
K	Perméabilité macroscopique de la mousse	24
K_c	Perméabilité macroscopique de la mousse dans le cas limite des canaux	26
K_{c0}	Coefficient adimensionné de perméabilité macroscopique de la mousse	26

	dans le cas limite des canaux	
K_{c0}^{∞}	Coefficient adimensionné de perméabilité macroscopique de la mousse dans le cas limite des canaux à interfaces immobiles : $K_{c0}^{\infty} \simeq 6,3 \cdot 10^{-3}$	27
K_n	Perméabilité macroscopique de la mousse dans le cas limite des nœuds	27
K_{n0}	Coefficient adimensionné de perméabilité macroscopique de la mousse dans le cas limite des nœuds	27
L	Longueur des bords de Plateau (ou canaux)	19
L_p	Longueur des bords de Plateau pariétaux	19
L_z	Longueur d'arc du film dans la direction z	111
M	Mobilité d'interface	26
M_w	Masse molaire moyenne en poids du polymère	
M_n	Masse molaire moyenne en nombre du polymère	
M_0	Masse molaire moyenne d'un monomère	98
N_B	Nombre d'anion Borate par chaîne de polymère	101
N_E	Nombre d'enchevêtrement par chaîne de polymère	101
P	Pression	
Q	Débit imposé en drainage forcé	30
r	Rayon de courbure des bords de Plateau/des noeuds	14
R	Rayon d'une bulle	
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits	
S	Section de colonne de mousse	30
S_K	Surface d'une cellule de Kelvin	19
T	Température	
u	Vitesse moyenne du liquide dans la mousse	24
u_f	Vitesse moyenne du front de drainage	29
U_E	Mobilité électrophorétique d'une particule	50
V_d	Volume drainé	
V_f	Volume de mousse	
V_{film}	Volume de liquide dans le film en élongation	84
V_K	Volume d'une cellule de Kelvin	19
V_{mol}	Volume molaire du gaz	21
Z	Hauteur totale de colonne de mousse	89
β	Coefficient d'accélération du à l'entraînement d'interfaces aux limites d'un canal	28
γ	Tension de surface entre la phase aqueuse et l'air	12
γ_0	Tension de surface de l'eau-air	
Γ	Concentration de surface, ou excès de surface, d'une espèce amphiphile	12
δ_a	Facteur géométrique caractéristique de la section des bords de Plateau : $\delta_a = \sqrt{3} - \pi/2 \simeq 0,161$	19

δ_n	Facteur géométrique caractéristique du volume des nœuds : $\delta_n \simeq 0,31$	20
δ_ϕ	Coefficient : $\delta_\phi = 3\delta_a/2\sqrt{2} \simeq 0,171$	20
δ'	Coefficient : $\delta' \simeq 0,2$	20
ε	Déformation de cisaillement	
$\dot{\varepsilon}$	Taux de cisaillement	
$\dot{\varepsilon}_c$	Taux de cisaillement critique de rhéo-épaississement	76
$\dot{\varepsilon}_{xy}^S$	Taux de déformation de surface dans le plan xy	13
$\dot{\varepsilon}^{stretch}$	Taux d'élongation	110
ϵ	Constante diélectrique du milieu	13
ζ	Potentiel zêta d'une particule	50
η	Viscosité de volume en cisaillement	
η_0	Viscosité de volume à cisaillement nul	81
η_s	Viscosité d'interface en cisaillement d'une couche d'espèces adsorbées	13
$\eta^{stretch}$	Viscosité élongationnelle	110
θ	Angle de contact d'une particule à l'interface eau-air	34
κ	Inverse de la longueur de Debye	50
ν	Coefficient de gonflement reliant le rayon de giration et la masse molaire	70
ξ	Longueur entre enchevêtrements	101
Π	Pression de disjonction	15
ρ_l	Masse volumique du liquide	
ρ_p	Masse volumique des particules	
σ	Contrainte de cisaillement	
σ_0	Contrainte seuil	115
σ_{xy}^S	Contrainte de cisaillement de surface dans le plan xy	13
$\sigma_z^{stretch}$	Contrainte (surfactive) d'élongation dans la direction z	108
$\tau_{1/2}^c$	Temps caractéristique de demi-drainage dans le régime des canaux	31
ϕ_a	Fraction volumique d'air de la mousse	16
ϕ_l	Fraction volumique liquide de la mousse	16
ϕ_l^c	Fraction volumique liquide critique	16
ω	Pulsation d'excitation en rhéologie oscillatoire	
ω_c	Pulsation caractéristique	74

Bibliographie

- [1] K. J. Mysels, M. N. Jones, *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, 42, 42.
- [2] P. M. Claesson, T. Ederth, V. Bergeron, M. W. Rutland, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 67, 119.
- [3] V. Bergeron, *Langmuir* **1997**, 13, 3474.
- [4] J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces Moléculaires*, Gauthier-Villars, **1873**.
- [5] D. Weaire, R. Phelan, *Philos. Mag. Lett.* **1994**, 69, 107.
- [6] V. Carrier, S. Destouesse, A. Colin, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, DOI 10.1103/PhysRevE.65.061404.
- [7] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *Langmuir* **2000**, 16, 6327.
- [8] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, 19, 35.
- [9] C. Wagner, *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1961**, 65, 581.
- [10] von Neumann, J., *Met. Interfaces* **1952**, American Society for Metals, Cleveland, 108.
- [11] R. D. MacPherson, D. J. Srolovitz, *Nature* **2007**, 446, 1053.
- [12] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, *Les mousses structure et dynamique*, Belin, Paris, **2010**.
- [13] S. Hilgenfeldt, S. Koehler, H. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4704.
- [14] H. M. Princen, *Langmuir* **1986**, 2, 519.
- [15] A. Saint-Jalmes, D. Langevin, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 9397.
- [16] M. Vera, D. Durian, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 105701.

- [17] D. Weaire, N. Pittet, S. Hutzler, D. Pardal, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2670.
- [18] D. A. Edwards, H. Brenner, D. T. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Boston, **1991**.
- [19] R. A. Leonard, R. Lemlich, *AIChE J.* **1965**, *11*, 18.
- [20] H. A. Stone, S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, M. Durand, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, S283.
- [21] A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2006**, *2*, 836.
- [22] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, E. R. Weeks, H. A. Stone, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, DOI 10.1103/PhysRevE.66.040601.
- [23] D. Desai, R. Kumar, *Chem. Eng. Sci.* **1982**, *37*, 1361.
- [24] A. V. Nguyen, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 194.
- [25] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 420.
- [26] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, O. Pitois, *Eur. Phys. J. E* **2009**, *28*, 293.
- [27] S. J. Cox, G. Bradley, S. Hutzler, D. Weaire, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 4863.
- [28] S. J. Neethling, H. T. Lee, J. J. Cilliers, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 331.
- [29] A. Saint-Jalmes, Y. Zhang, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E* **2004**, *15*, 53.
- [30] O. Pitois, N. Louvet, E. Lorenceau, F. Rouyer, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 675.
- [31] M. Durand, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E* **2002**, *7*, 35.
- [32] O. Pitois, N. Louvet, F. Rouyer, *Eur. Phys. J. E* **2009**, *30*, 27.
- [33] S. Cohen-Addad, R. Höhler, O. Pitois, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2013**, *45*, 241.
- [34] M. Durand, G. Martinoty, D. Langevin, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, R6307.
- [35] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E* **2006**, *19*, 195.
- [36] I. Cantat, *Foams: Structure and Dynamics*, Oxford University Press, Oxford ; New York, NY, United States of America, **2013**.
- [37] D. Varade, D. Carriere, L. R. Arriaga, A.-L. Fameau, E. Rio, D. Langevin, W. Drenckhan, *Soft Matter* **2011**, *7*, 6557.

- [38] L. R. Arriaga, D. Varade, D. Carriere, W. Drenckhan, D. Langevin, *Langmuir* **2013**, 29, 3214.
- [39] K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu, A. Lips, *Langmuir* **2008**, 24, 9956.
- [40] W. Ramsden, *Proc. R. Soc. Lond.* **1903**, 72, 156.
- [41] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001.
- [42] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- [43] T. Hunter, R. Pugh, G. Franks, G. Jameson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 137, 57.
- [44] S. Tcholakova, N. D. Denkov, A. Lips, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1608.
- [45] T. Horozov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 134.
- [46] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, 16, 8622.
- [47] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383.
- [48] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3722.
- [49] T. Kostakis, R. Ettelaie, B. S. Murray, *Langmuir* **2006**, 22, 1273.
- [50] B. P. Binks, R. Murakami, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 865.
- [51] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis, B. S. Murray, *Langmuir* **2004**, 20, 8517.
- [52] S. Fujii, A. J. Ryan, S. P. Armes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7882.
- [53] S. Fujii, P. D. Iddon, A. J. Ryan, S. P. Armes, *Langmuir* **2006**, 22, 7512.
- [54] A. B. Subramaniam, M. Abkarian, H. A. Stone, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 553.
- [55] S. L. Kettlewell, A. Schmid, S. Fujii, D. Dupin, S. P. Armes, *Langmuir* **2007**, 23, 11381.
- [56] R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, 20, 10371.
- [57] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3526.
- [58] B. P. Binks, M. Kirkland, J. A. Rodrigues, *Soft Matter* **2008**, 4, 2373.
- [59] L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Íñiguez-Palomares, E. Rio, D. Langevin, *Soft Matter* **2012**, 8, 11085.

- [60] Q. Liu, S. Zhang, D. Sun, J. Xu, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 355, 151.
- [61] Z.-G. Cui, Y.-Z. Cui, C.-F. Cui, Z. Chen, B. P. Binks, *Langmuir* **2010**, 26, 12567.
- [62] M. Wang, H. Du, G. Anran, H. Ruihua, H. Zhenguang, *Mater. Lett.* **2012**, 88, 97.
- [63] F. G. Gandolfo, H. L. Rosano, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 194, 31.
- [64] D. Weaire, V. Pagonis, *Philos. Mag. Lett.* **1990**, 62, 417.
- [65] A. Saint-Jalmes, M.-L. Peugeot, H. Ferraz, D. Langevin, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263, 219.
- [66] S. Tcholakova, Z. Mitranova, K. Golemanov, N. D. Denkov, M. Vethamuthu, K. P. Ananthapadmanabhan, *Langmuir* **2011**, 27, 14807.
- [67] W. Kloek, T. van Vliet, M. Meinders, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 237, 158.
- [68] D. Georgieva, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, D. Langevin, *Langmuir* **2009**, 25, 5565.
- [69] M. Abkarian, A. Subramaniam, S.-H. Kim, R. Larsen, S.-M. Yang, H. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, DOI 10.1103/PhysRevLett.99.188301.
- [70] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2008**, 4, 1531.
- [71] T. B. J. Blijdenstein, P. W. N. de Groot, S. D. Stoyanov, *Soft Matter* **2010**, 6, 1799.
- [72] S. I. Kam, W. R. Rossen, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 329.
- [73] E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen, D. Langevin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 205, 74.
- [74] Y. Khidas, B. Haffner, O. Pitois, *Soft Matter* **2014**, 10, 4137.
- [75] F. Carn, A. Colin, O. Pitois, M. Vignes-Adler, R. Backov, *Langmuir* **2009**, 25, 7847.
- [76] B. Haffner, Y. Khidas, O. Pitois, *Soft Matter* **2014**, 10, 3277.
- [77] A.-L. Fameau, A. Salonen, *Comptes Rendus Phys.* **2014**, 15, 748.
- [78] C. Dame, C. Fritz, O. Pitois, S. Faure, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263, 210.
- [79] I. Lesov, S. Tcholakova, N. Denkov, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 426, 9.
- [80] O. Pitois, C. Fritz, M. Vignes-Adler, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 282, 458.
- [81] R. M. Guillermic, A. Salonen, J. Emile, A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2009**, 5, 4975.

- [82] N. D. Denkov, *Langmuir* **2004**, *20*, 9463.
- [83] J. Goyon, F. Bertrand, O. Pitois, G. Ovarlez, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, DOI 10.1103/PhysRevLett.104.128301.
- [84] A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin, A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2012**, *8*, 699.
- [85] T. Andersen, J. E. Melvik, O. Gåserød, E. Alsberg, B. E. Christensen, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3703.
- [86] T. Andersen, J. E. Melvik, O. Gåserød, E. Alsberg, B. E. Christensen, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 249.
- [87] A. Barbetta, G. Rizzitelli, R. Bedini, R. Pecci, M. Dentini, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1785.
- [88] C. Colosi, M. Costantini, A. Barbetta, R. Pecci, R. Bedini, M. Dentini, *Langmuir* **2013**, *29*, 82.
- [89] A. Testouri, C. Honorez, A. Barillec, D. Langevin, W. Drenckhan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6166.
- [90] I. Lesov, S. Tcholakova, N. Denkov, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 811.
- [91] P. Cicuta, E. Stancik, G. Fuller, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, DOI 10.1103/PhysRevLett.90.236101.
- [92] D. Vella, P. Aussillous, L. Mahadevan, *Europhys. Lett. EPL* **2004**, *68*, 212.
- [93] L. Bécu, L. Benyahia, *Langmuir* **2009**, *25*, 6678.
- [94] P. Cicuta, D. Vella, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, DOI 10.1103/PhysRevLett.102.138302.
- [95] D. Y. Zang, E. Rio, D. Langevin, B. Wei, B. P. Binks, *Eur. Phys. J. E* **2010**, *31*, 125.
- [96] C. Planchette, E. Lorenceau, A.-L. Biance, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2444.
- [97] M. Cui, T. Emrick, T. P. Russell, *Science* **2013**, *342*, 460.
- [98] R. Van Hooghten, L. Imperiali, V. Boeckx, R. Sharma, J. Vermant, *Soft Matter* **2013**, *9*, 10791.
- [99] P. Aussillous, D. Quéré, *Nature* **2001**, *411*, 924.
- [100] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, V. N. Paunov, *Langmuir* **2000**, *16*, 1969.
- [101] A. B. Subramaniam, C. Mejean, M. Abkarian, H. A. Stone, *Langmuir* **2006**, *22*, 5986.
- [102] M. Safouane, D. Langevin, B. P. Binks, *Langmuir* **2007**, *23*, 11546.

- [103] D. Y. Zang, E. Rio, G. Delon, D. Langevin, B. Wei, B. P. Binks, *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 1057.
- [104] A. Stocco, E. Rio, B. P. Binks, D. Langevin, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1260.
- [105] S. Zhang, Q. Lan, Q. Liu, J. Xu, D. Sun, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *317*, 406.
- [106] Q. Liu, S. Zhang, D. Sun, J. Xu, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *355*, 151.
- [107] Z.-G. Cui, Y.-Z. Cui, C.-F. Cui, Z. Chen, B. P. Binks, *Langmuir* **2010**, *26*, 12567.
- [108] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3526.
- [109] L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Íñiguez-Palomares, E. Rio, D. Langevin, *Soft Matter* **2012**, *8*, 11085.
- [110] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, *Langmuir* **2007**, *23*, 8691.
- [111] D. C. Henry, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1931**, *133*, 106.
- [112] M. von Smoluchowski, *Z. Für Phys. Chemie–Stoichiometrie Verwandtschaftslehre* **1917**, *92*, 129.
- [113] E. Huckel, *Phys. Z.* **1924**, *25*, 204.
- [114] K. Ohsawa, M. Murata, H. Ohshima, *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 1005.
- [115] A. Scheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1967**, *1*, 391.
- [116] R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, *53*, 1466.
- [117] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, New York, **2004**.
- [118] P. Connor, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *37*, 642.
- [119] A. Gaudin, D. Fuerstenau, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **1955**, *202*, 958.
- [120] R. Xu, G. Smart, *Langmuir* **1996**, *12*, 4125.
- [121] F. Mabire, R. Audebert, C. Quivoron, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *97*, 120.
- [122] K. P. Velikov, F. Durst, O. D. Velev, *Langmuir* **1998**, *14*, 1148.
- [123] D. Y. Zang, E. Rio, G. Delon, D. Langevin, B. Wei, B. P. Binks, *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 1057.

- [124] D. Vella, H.-Y. Kim, P. Aussillous, L. Mahadevan, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, DOI 10.1103/PhysRevLett.96.178301.
- [125] C. Monteux, J. Kirkwood, H. Xu, E. Jung, G. G. Fuller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6344.
- [126] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2009**, 5, 2215.
- [127] P.-D. Hong, C.-M. Chou, C.-H. He, *Polymer* **2001**, 42, 6105.
- [128] J. M. Maerker, *J. Rheol.* **1986**, 30, 77.
- [129] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2901.
- [130] von H. Deuel, H. Neukom, *Makromol. Chem.* **1949**, 3, 13.
- [131] R. F. Nickerson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15, 111.
- [132] H. Ochiai, S. Shimizu, Y. Tadokoro, I. Murakami, *Polymer* **1981**, 22, 1456.
- [133] S. W. Sinton, *Macromolecules* **1987**, 20, 2430.
- [134] M. Shibayama, Y. Hiroyuki, K. Hidenobu, F. Hiroshi, N. Shunji, *Polymer* **1988**, 29, 2066.
- [135] R. K. Schultz, R. R. Myers, *Macromolecules* **1969**, 2, 281.
- [136] G. Keita, A. Ricard, *Polym. Bull.* **1990**, 24, 633.
- [137] E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, R. Audebert, *Macromolecules* **1988**, 21, 1126.
- [138] H. Kurokawa, M. Shibayama, T. Ishimaru, S. Nomura, W. Wu, *Polymer* **1992**, 33, 2182.
- [139] L. Leibler, E. Pezron, P. Pincus, *Polymer* **1988**, 29, 1105.
- [140] T. Inoue, K. Osaki, *Rheol. Acta* **1993**, 32, 550.
- [141] I. D. Robb, J. B. A. F. Smeulders, *Polymer* **1997**, 38, 2165.
- [142] A. Takada, M. Nishimura, A. Koike, N. Nemoto, *Macromolecules* **1998**, 31, 436.
- [143] K. Koga, A. Takada, N. Nemoto, *Macromolecules* **1999**, 32, 8872.
- [144] J. G. Savins, *Rheol. Acta* **1968**, 7, 87.
- [145] D. Xu, J. L. Hawk, D. M. Loveless, S. L. Jeon, S. L. Craig, *Macromolecules* **2010**, 43, 3556.

- [146] K. Osaki, T. Inoue, K. H. Ahn, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **1994**, 54, 109.
- [147] K. H. Ahn, K. Osaki, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **1994**, 55, 215.
- [148] K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn, S. J. Lee, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2002**, 107, 51.
- [149] R. H. Colby, *Rheol. Acta* **2010**, 49, 425.
- [150] L. Euler, *Opera Omnia I* **1744**, 24.
- [151] J.-C. G  minard, A.   ywocinski, F. Caillier, P. Oswald, *Philos. Mag. Lett.* **2004**, 84, 199.
- [152] L. Salkin, A. Schmit, P. Panizza, L. Courbin, *Am. J. Phys.* **2014**, 82, 839.
- [153] S. Vandebril, A. Franck, G. G. Fuller, P. Moldenaers, J. Vermant, *Rheol. Acta* **2010**, 49, 131.
- [154] G. T. Gavranovic, J. M. Deutsch, G. G. Fuller, *Macromolecules* **2005**, 38, 6672.
- [155] A. Maestro, H. M. Hilles, F. Ortega, R. G. Rubio, D. Langevin, F. Monroy, *Soft Matter* **2010**, 6, 4407.
- [156] C. Monteux, *Comptes Rendus Phys.* **2014**, 15, 775.
- [157] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, E. R. Weeks, H. A. Stone, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276, 439.
- [158] A. K. S. Chesterton, G. D. Moggridge, P. A. Sadd, D. I. Wilson, *J. Food Eng.* **2011**, 105, 343.
- [159] D. Xu, C.-Y. Liu, S. L. Craig, *Macromolecules* **2011**, 44, 2343.
- [160] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford ; New York, **2003**.
- [161] M. Ito, T. Sato, *Eur. J. Phys.* **2010**, 31, 357.
- [162] G. H. McKinley, T. Sridhar, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2002**, 34, 375.
- [163] C. Ligoure, S. Mora, *Rheol. Acta* **2013**, 52, 91.
- [164] P. Oswald, M. Saint-Jean, M. Lagu  s, *R  ophysique: Ou comment coule la mati  re*, Belin, Paris, **2005**.
- [165] P. C. F. M  ller, J. Mewis, D. Bonn, *Soft Matter* **2006**, 2, 274.
- [166] V. Chaplain, P. Mills, G. Guiffant, P. Cerasi, *J. Phys. II* **1992**, 2, 2145.

- [167] J. E. Smay, G. M. Gratson, R. F. Shepherd, J. Cesarano, J. A. Lewis, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1279.
- [168] L. Liggieri, M. Ferrari, D. Mondelli, F. Ravera, *Faraday Discuss.* **2005**, *129*, 125.
- [169] G. M. Lindquist, R. A. Stratton, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 45.
- [170] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, P. de Groot, *Langmuir* **2002**, *18*, 6164.
- [171] R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi, *Langmuir* **2004**, *20*, 5026.
- [172] T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 439.

Résumé

Nous étudions différentes stratégies de stabilisations de mousses aqueuses faisant intervenir des fluides complexes. Nous présentons tout d'abord le cas d'une mousse générée à partir d'une suspension d'agrégats de particules de latex, obtenues par mélange de celles-ci avec un tensioactif de charge opposée. Nous montrons que si le cisaillement appliqué pendant le moussage est suffisant, les agrégats peuvent s'assembler autour des bulles, et former entre celles-ci un réseau percolé, rendant la mousse ultra-stable. Nous réalisons ensuite des mousses avec un gel physique viscoélastique, en utilisant un procédé de moussage séquentiel : nous mixons d'abord une solution de polymère pour incorporer l'air, puis nous introduisons un réticulant réversible de ce polymère, ce qui démultiplie la viscosité du fluide et des interfaces. Le drainage est alors considérablement ralenti, et les mousses fortement stabilisées. Nous montrons cependant que la quantité de réticulant que l'on peut ajouter est limitée par un certain ratio réticulant/polymère au-delà duquel les mousses deviennent instables au mixage. Nous étudions enfin le moussage d'un gel colloïdal en présence d'un tensioactif. Un tel gel se comporte comme un fluide à seuil : il s'écoule sous cisaillement permettant l'injection de bulles lors du mixage, et se reconstitue au repos une fois le mixage interrompu. Si les fractions d'air semblent limitées, les mousses ainsi obtenues elles sont en revanche ultra-stables. En effet, nous montrons que lorsque la contrainte seuil est suffisante, elle bloque non seulement le drainage mais aussi le mûrissement.

Mots-clés : mousses, stabilisation, fluide complexe, particules, tensioactif, gel physique, drainage, gel colloïdal, fluide à seuil

Abstract

We investigate different strategies to stabilize aqueous foams involving complex fluids. We first report the foaming of a suspension of latex particles aggregates, generated by mixing latex particles with oppositely charged surfactant. We show that if a strong enough shearing is applied during the foaming, the aggregates can assemble around the bubbles and form between them a percolated network, providing highly stable foams. Then we elaborate foams with a viscoelastic physical gel, using a two-step process for the foaming. A polymer solution is foamed in a first step to entrap air, and then a crosslinker of the polymer is added, which strongly amplifies the fluid and the interface viscosity. Drainage is thus drastically slowed down, and the foam highly stabilized. We show however that the amount of added crosslinker has to stay below a critical crosslinker/polymer ratio to prevent foams from collapsing during the mixing. Finally, we study the foaming of a colloidal gel mixed with surfactant. Such a gel behaves as a yield stress fluid: it flows under shearing so that air bubbles can be injected during the mixing, and regenerates at rest once shearing is stopped. Although air fractions seem to remain limited, resulting foams are highly stable. We illustrate indeed that high enough yield stress may completely stop not only drainage but also coarsening.

Keywords: foams, stabilization, complex fluid, particles, surfactant, physical gel, drainage, colloidal gel, yield stress fluid